

UNTERSUCHUNG HETEROATOMARER  
ZINN-BISMUT-ANIONEN  
  
SOWIE  
  
BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER  
SELENIDOPLUMBATE

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg



vorgelegt von

**Ute Sabine Friedrich**

Regensburg 2015

### **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Ute Sabine Friedrich

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 2011 bis September 2015 am Institut für Anorganische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät IV für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. N. Korber.

**Promotionsgesuch**    September 2015

**Promotion**                    13. Oktober 2015

#### **Prüfungsausschuss**

Vorsitz:	Prof. Dr. Robert Wolf
Erster Gutachter:	Prof. Dr. Nikolaus Korber
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. Arno Pfitzner
Dritter Prüfer:	Prof. Dr. Ruth Gschwind



### **Mein Dank gilt an dieser Stelle:**

- Herrn Prof. Dr. Nikolaus Korber für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die Bereitstellung der spannenden Themen, die gewährten Freiheiten und das entgegengebrachte Vertrauen
- Herrn Prof. Dr. A. Pfitzner für die Erstellung des Zweitgutachtens und die Möglichkeit zur Nutzung von Geräten seines Lehrstuhls
- Herrn Prof. Dr. M. Scheer und Frau Prof. Dr. R. Gschwind für die Möglichkeit zur Nutzung von Geräten des Lehrstuhls
- den Mitgliedern des Arbeitskreises für die schöne, gemeinsam verbrachte Zeit; insbesondere Mari und Cora für die vielen lustigen Stunden in Labor und Büro
- Stefanie Gärtner für die ständige Diskussionsbereitschaft und Hilfe bei allen auftretenden Problemen
- Frau Martina Andratschke für die Anfertigung der zahlreichen Röntgenpulverdiffraktogramme und Hilfsbereitschaft bei der Stipendienbewerbung
- Carina Koch, Maria Neumaier und Florian Hastreiter für die Aufnahme der NMR-Spektren
- Herrn Josef Kiermaier für die geduldige Aufnahme der zahlreichen Massenspektren
- Michael Bodensteiner für die Erklärungen und Hilfestellungen bei allen kristallographischen Problemen
- Sebastian Heinel für die Versorgung mit getrocknetem DMF
- dem engagierten Team der Elektronik-Werkstatt, der Feinmechanik und der Glasbläser für die Unterstützung
- dem Fonds der Chemischen Industrie und der Universität Regensburg für die Gewährung der Stipendien
- all jenen, die zum Gelingen dieser Arbeit auf ihre ganz besondere Weise beigetragen haben
- ein ganz inniger Dank geht an meine Eltern, die mir jede Unterstützung zukommen haben lassen



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>I</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Arbeitsmethodik und technische Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Arbeiten unter Inertbedingungen . . . . .	9
2.2	Arbeiten mit flüssigem Ammoniak . . . . .	10
2.3	Hochtemperatursynthesen . . . . .	11
2.4	Spezifikation verwendeter Chemikalien . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Analytik und verwendete Software</b>	<b>15</b>
3.1	Röntgenographische Einkristallstrukturanalyse . . . . .	15
3.2	Pulverdiffraktometrie . . . . .	16
3.3	Magnetresonanzspektroskopie . . . . .	17
3.4	Raman-Spektroskopie . . . . .	18
3.5	Massenspektrometrie . . . . .	18
3.6	Quantenchemische Rechnungen . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Synthesevorgehen</b>	<b>21</b>
4.1	Synthesevorgehen für Festkörperphasen . . . . .	21
4.2	Synthesevorgehen für Umsetzungen in flüssigem Ammoniak . . . . .	22
4.2.1	Sn-Bi-Verbindungen . . . . .	23
4.2.2	Pb-Se-Verbindungen . . . . .	28
<b>II</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>29</b>
<b>5</b>	<b>Charakterisierung der Zinnbismutid-Festkörperphasen und -Lösungen</b>	<b>31</b>
5.1	Einleitung . . . . .	31
5.2	Pulverdiffraktometrische Charakterisierung . . . . .	34
5.3	Raman-spektroskopische Charakterisierung . . . . .	37
5.4	Massenspektrometrische Charakterisierung . . . . .	39
5.5	NMR-spektroskopische Charakterisierung . . . . .	42
5.6	Zusammenfassender Überblick . . . . .	47

<b>6</b>	<b>Einkristallstrukturanalysen und quantenchemische Rechnungen an erhaltenen Zinnbismutid-Verbindungen</b>	<b>49</b>
6.1	Einleitung . . . . .	49
6.2	[Cs@[18]Krone-6] <sub>4</sub> [Sn <sub>4</sub> Bi <sub>4</sub> ] · 12 NH <sub>3</sub> (1) . . . . .	51
6.2.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse . . . . .	51
6.2.2	Strukturbeschreibung . . . . .	52
6.3	Quantenchemische Rechnungen an [Sn <sub>4</sub> Bi <sub>4</sub> ] <sup>4−</sup> . . . . .	55
6.4	[Rb@[2.2.2]crypt] <sub>3</sub> [Sn <sub>3</sub> Bi <sub>5</sub> ] · 8.87 NH <sub>3</sub> (2) . . . . .	63
6.4.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse . . . . .	63
6.4.2	Strukturbeschreibung . . . . .	64
6.5	Quantenchemische Rechnungen an [Sn <sub>3</sub> Bi <sub>5</sub> ] <sup>3−</sup> . . . . .	67
6.6	Rb <sub>6</sub> [Sn <sub>3</sub> Bi <sub>3</sub> ][Sn <sub>4</sub> ] <sub>1/4</sub> · 6.75 NH <sub>3</sub> (3) . . . . .	74
6.6.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse . . . . .	74
6.6.2	Strukturbeschreibung . . . . .	75
6.7	Quantenchemische Rechnungen an [Sn <sub>3</sub> Bi <sub>3</sub> ] <sup>5−</sup> . . . . .	79
6.8	[Cs@[18]Krone-6] <sub>3</sub> [Sn <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> ] · 7 NH <sub>3</sub> (4) . . . . .	87
6.8.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse . . . . .	87
6.8.2	Strukturbeschreibung . . . . .	88
6.9	[K@[18]Krone-6] <sub>1.5</sub> [Cs <sub>1.5</sub> @([18]Krone-6) <sub>2</sub> ][Sn <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> ] · 3.98 NH <sub>3</sub> (5) . . . . .	91
6.9.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse . . . . .	91
6.9.2	Strukturbeschreibung . . . . .	92
6.10	[Na@DB[18]Krone-6] <sub>2</sub> [Na(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ][Sn <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> ] · 14 NH <sub>3</sub> (6) . . . . .	96
6.10.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse . . . . .	96
6.10.2	Strukturbeschreibung . . . . .	97
6.11	[Cs@[2.2.2]crypt] <sub>6</sub> [Sn <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> · 9.53 NH <sub>3</sub> (7) . . . . .	100
6.11.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse . . . . .	100
6.11.2	Strukturbeschreibung . . . . .	101
6.12	Quantenchemische Rechnungen an [Sn <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> ] <sup>3−</sup> . . . . .	104
6.13	[Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [Sn <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> ] (8) . . . . .	111
6.13.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse . . . . .	111
6.13.2	Strukturbeschreibung . . . . .	112
6.14	[Na@DB[18]Krone-6] <sub>2</sub> [Sn <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> ] · 16 NH <sub>3</sub> (9) . . . . .	114
6.14.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse . . . . .	114
6.14.2	Strukturbeschreibung . . . . .	115
6.15	[Na@[2.2.2]crypt] <sub>2</sub> [Sn <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> ] · NH <sub>3</sub> (10) . . . . .	117
6.15.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse . . . . .	117
6.15.2	Strukturbeschreibung . . . . .	118
6.16	[K@[18]Krone-6] <sub>5</sub> [Sn <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> ][Sn <sub>3</sub> Bi] · 14 NH <sub>3</sub> (11) . . . . .	120
6.16.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse . . . . .	120
6.16.2	Strukturbeschreibung . . . . .	121
6.17	[K@[2.2.2]crypt] <sub>2</sub> [Sn <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> ] · NH <sub>3</sub> (12) . . . . .	123
6.17.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse . . . . .	123
6.17.2	Strukturbeschreibung . . . . .	124

6.18	[K@DB[18]Krone-6] <sub>2</sub> [Sn <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> ] · DB[18]Krone-6 · 7 NH <sub>3</sub> (13)	125
6.18.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse	125
6.18.2	Strukturbeschreibung	126
6.19	[K@DB[18]Krone-6] <sub>2</sub> [Sn <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> ] · 3.5 NH <sub>3</sub> (14)	128
6.19.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse	128
6.19.2	Strukturbeschreibung	129
6.20	[K@DB[18]Krone-6] <sub>2</sub> [Sn <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> ] · 7 NH <sub>3</sub> (15)	131
6.21	[K@[18]Krone-6] <sub>2</sub> [Sn <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> ] · 2 NH <sub>3</sub> (16)	132
6.22	[Rb@[18]Krone-6] <sub>2</sub> [Sn <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> ] · 7 NH <sub>3</sub> (17)	133
6.22.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse	133
6.22.2	Strukturbeschreibung	134
6.23	Quantenchemische Rechnungen an [Sn <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	136
6.24	Zusammenfassender Überblick	138
<b>7</b>	<b>Einkristallstrukturanalysen erhaltener Stannidverbindungen</b>	<b>139</b>
7.1	Einleitung	139
7.2	[K@DB[18]Krone-6] <sub>4</sub> [Sn <sub>9</sub> ] · 9 NH <sub>3</sub> (18)	141
7.2.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse	141
7.2.2	Strukturbeschreibung	142
7.3	[Cs@[18]Krone-6] <sub>7</sub> Cs[Sn <sub>9</sub> ] <sub>2</sub> · 11 NH <sub>3</sub> (19)	144
7.3.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse	144
7.3.2	Strukturbeschreibung	145
7.4	[Rb@[2.2.2]crypt]Rb <sub>6</sub> [Sn <sub>9</sub> ](OH) <sub>3</sub> · 5NH <sub>3</sub> (20)	148
7.4.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse	148
7.4.2	Strukturbeschreibung	149
7.5	Rb <sub>15</sub> [Sn <sub>9</sub> ] <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> · 42 NH <sub>3</sub> (21)	152
7.5.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse	152
7.5.2	Strukturbeschreibung	153
7.6	Cs <sub>5</sub> Sn <sub>9</sub> (OH) · 4 NH <sub>3</sub> (22)	155
7.6.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse	155
7.6.2	Strukturbeschreibung	155
7.7	Zusammenfassender Überblick	157
<b>8</b>	<b>Einkristallstrukturanalysen erhaltener Bismutidverbindungen</b>	<b>159</b>
8.1	Einleitung	159
8.2	[Na@DB[18]Krone-6] <sub>2</sub> Na[Bi <sub>7</sub> ] · 11.9 NH <sub>3</sub> (23)	160
8.3	KBi <sub>2</sub> (24) und RbBi <sub>2</sub> (25)	164
8.4	[Na@[18]Krone-6]BiPh <sub>2</sub> · 2 NH <sub>3</sub> (26)	165
8.4.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse	165
8.4.2	Strukturbeschreibung	166
8.5	[K@[18]Krone-6]Bi <sub>2</sub> (oph) <sub>2</sub> Ph · NH <sub>3</sub> (27)	168
8.5.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse	168
8.5.2	Strukturbeschreibung	169

8.6	Zusammenfassender Überblick . . . . .	171
<b>9</b>	<b>Charakterisierung der Selenidoplumbate</b>	<b>173</b>
9.1	Einleitung . . . . .	173
9.2	$K_{10}[PbSe_3]_2[PbSe_2] \cdot 16 NH_3$ (28) . . . . .	175
9.3	Quantenchemische Rechnungen zu 28 . . . . .	176
9.3.1	Rechnungen an isoliertem $K^+[PbSe_3]^{4-}$ . . . . .	176
9.3.2	Rechnungen an isoliertem $2 K^+[PbSe_2]^{2-}$ . . . . .	181
9.3.3	Rechnungen an $2 K^+[PbSe_3]^{4-}-[PbSe_2]^{2-}-[PbSe_3]^{4-}$ . . . . .	187
9.4	$K_2Se \cdot NH_3$ (29) . . . . .	189
9.4.1	Darstellung und Einkristallstrukturanalyse . . . . .	189
9.4.2	Strukturbeschreibung . . . . .	189
9.5	Zusammenfassender Überblick . . . . .	192
<b>10</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>195</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>209</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>213</b>
	<b>Verzeichnis der Verbindungen</b>	<b>217</b>
	<b>Spektrenverzeichnis</b>	<b>218</b>
	<b>Verzeichnis der Schemata</b>	<b>218</b>
	<b>Verzeichnis der Temperaturprogramme</b>	<b>218</b>
<b>A</b>	<b>Inhaltsübersicht des beigefügten Mediums</b>	<b>221</b>

# Abkürzungen und Definitionen

$^1J$	$J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$
[2.2.2]-crypt	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]-hexacosan
[18]Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
BASF	batch scale factor
COD	Cyclooctadien
DB[18]Krone-6	1,4,7,14,17,20-Hexaoxa[7.7]orthocyclophan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
ELF	Elektronenlokalisierungsfunktion
en	Ethylendiamin
eq	äquatorial
$F(000)$	Gesamtelektronenzahl der Elementarzelle
$F_o$	experimenteller Strukturfaktor
$F_c$	berechneter Strukturfaktor
fl.	flüssig
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HW	Halbwertsbreite
$I$	Intensität
IP	Image Plate
IPDS	Image Plate Diffraction System
KOZ	Koordinationszahl
LMO	lokalisiertes Molekülorbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
$m/sh/s/w$	Intensität medium/shoulder/strong/weak
$M^I$	Element der 1.Gruppe
MO	Molekülorbital

## Inhaltsverzeichnis

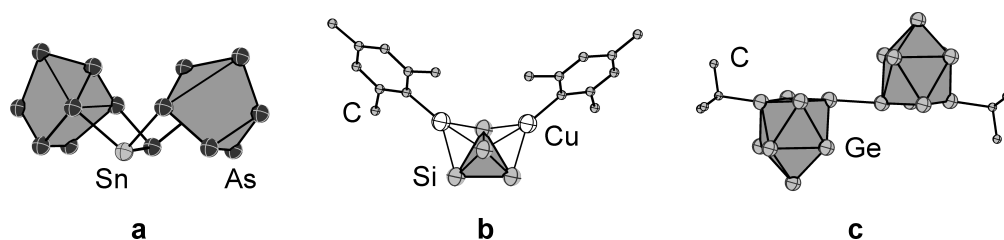
$M_r$	Molekulargewicht
NMR	kernmagnetische Resonanz
$N_P$	Anzahl Parameter
NPA	Natural Population Analysis
$N_R$	Anzahl Reflexe
NS	Normschliff
oph	<i>ortho</i> -Phenylengruppe
Paboon	population analysis based on occupation numbers
Ph	Phenyl
py	Pyridin
$R1$	$\frac{\sum   F_o - F_c  }{\sum  F_o }$
$R_{int}$	interner R-Wert
$S$	$\sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_R - N_P}}$ , Goodness of fit
Sym.	Symmetrie
T	Temperatur
$T_{min}/T_{max}$	minimale/maximale Transmission
tol	Toluol
u. Ä.	und Ähnliche
$w$	Gewichtungsfaktor
$wR2$	$\sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_o^2}}$
$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$	minimale/maximale Restelektronendichte
$\rho$	Kristalldichte
$\mu$	Absorptionskoeffizient
$\sigma$	Standardabweichung
$\sigma^2$	Varianz
$\sigma_R^2$	$\frac{\sigma^2}{Population}$ , relative Varianz

@-Schreibweise	Die @-Schreibweise bezieht sich im strengen Sinne auf die Einlagerung von Gastverbindungen in dreidimensionale Hohlraumstrukturen wie dem Fulleren. Sie wird in dieser Arbeit äquivalent für eine Chelatisierung durch Kryptanden und Kronenether verwendet
$M^I$ SnBi u. Ä.	Die Angaben zur Zusammensetzung von dargestellten Festkörperphasen beziehen sich ausschließlich auf die nominelle Zusammensetzung



# 1 Einleitung

Die Entdeckung der Zintlionen anhand der durch Joannis dargestellten farbigen Lösungen [1] und die später folgende potentiometrische Charakterisierung durch Zintl [2–5] werden in vielen Publikationen erwähnt und sind hinreichend bekannt. Nach der Synthese einer Vielzahl homoatomarer Anionen wurden, aufbauend auf diesen Ergebnissen, weiterführende Reaktionen untersucht, wobei bis zum jetzigen Zeitpunkt bereits ein breites Reaktionsspektrum gefunden werden konnte. Dieses reicht von der Oligo- und Polymerisation der Anionen [6–16] über die Funktionalisierung mit Alkyl- [17–24], Hauptgruppenmetall- und Übergangsmetallfragmenten [22, 24–34] bis zum (interstitiellen) Einbau von Metallatomen in das Anionengerüst [24, 35–53]. Drei Beispiele solcher Reaktionsprodukte zeigt



**Abbildung 1.1** – a)  $[\text{SnAs}_{15}]^{3-}$  [54] b)  $[(\text{MesCu})_2(\eta^3\text{-Si}_4)]^{4-}$  [55] c)  $[\text{}^t\text{Bu-Ge}_9\text{-Ge}_9\text{-}^t\text{Bu}]^{4-}$  [17]

Abbildung 1.1. In den letzten Jahren gewannen auch die heteroatomaren Zintlionen als Ausgangspunkt äquivalenter Reaktionswege immer mehr an Bedeutung. Durch die Substitution eines oder mehrerer Atome der homoatomaren Cluster durch ein Fremdatom, welches sich in Größe, Elektronegativität oder Valenzelektronenzahl unterscheidet, lassen sich die Reaktivitäten des Käfigs gezielt beeinflussen. Eine Substitution führt einerseits zu einer erhöhten Polarität innerhalb des Anions, so dass verschiedene Clusterseiten verschiedene Reaktionen eingehen oder eine Reaktion mit unterschiedlicher Geschwindigkeit abläuft. So erhöht sich das Potential zweier gemischtatomiger Cluster eine *exo*-Bindung auszubilden, da mehrere Kombinationsmöglichkeiten im Vergleich zur homoatomaren Variante realisierbar sind. Zudem sind heteroatomare Bindungen durch ihren polaren Charakter oft energetisch begünstigt. Andererseits kann eine Substitution je nach Wahl des Fremdatoms zu einer Erhöhung oder Erniedrigung der Clusterladung führen. Dadurch

kann sowohl das Lösungs- als auch das Kristallisationsverhalten der Anionen gezielt beeinflusst werden.

Die Hauptsyntheseroute zur Gewinnung heteroatomarer Anionen geht von gemischten Festkörperphasen aus, welche zumeist in Hochtemperatursynthesen dargestellt werden [34, 56–65]. Eine eingehende Charakterisierung der Vorläuferphasen mittels Pulverdiffraktometrie und röntgenographischer Einkristallstrukturanalyse zum Nachweis der Bildung heteroatomarer Cluster im Festkörper kann nur für Si-Ge-Phasen gefunden werden. Fässler et al. weisen nach, dass für  $A_{12}\text{Si}_{17-x}\text{Ge}_x$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}; x = 1, 5, 9, 12$ ) die stärksten Braggreflexe zu kleineren Beugungswinkeln als im reinen  $A_{12}\text{Si}_{17}$  verschoben sind, wodurch auf das Vorliegen gemischtatomiger Cluster geschlossen werden kann [64]. Auch für die ternären Phasen  $\text{NaRb}_7(\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x)_2$  ( $x = 1\text{--}3$ ) werden die Reflexe zwischen denjenigen der beiden Grenzphasen  $\text{NaRb}_7\text{Si}_8$  und  $\text{NaRb}_7\text{Ge}_8$  gefunden. Zusätzlich konnten Einkristalle der Verbindungen  $\text{NaRb}_7(\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x)_2$  ( $x = 1.1(1), 2.0(1)$ ) isoliert werden [34]. Ein anderer Zugangsweg ist das sogenannte »n-doping«. Sevov et al. setzten eine Lösung von  $\text{K}_4\text{Ge}_9$  in Ethylendiamin mit  $Pn\text{Ph}_3$  ( $Pn = \text{Sb}, \text{Bi}$ ) um und erhielten bei höheren Reaktionstemperaturen die Substitutionsprodukte  $[\text{Sb}_2\text{Ge}_7]^{2-}$  und  $[(Pn\text{Ge}_8)-(Pn\text{Ge}_8)]^{4-}$  [24]. Umsetzungen von  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  mit  $\text{TlCp}$  bzw.  $\text{Ni}(\text{COD})_2/\text{TlCp}$  führten zu  $[\text{Sn}_9\text{Tl}]^{3-}$  und  $[\text{Ni}@\text{Sn}_9\text{Tl}]^{4-}$  [66]. Weiterhin besteht die Möglichkeit der Verwendung von Metallhalogeniden als Fremdatomdonoren. Im Jahr 2010 berichteten Goicoechea et al. von der Synthese von  $[\text{In}Pn_{14}]^{3-}$ ,  $[\text{Tl}Pn_7]^{2-}$  und  $[TPn_{15}]^{3-}$  mit  $Pn = \text{P}, \text{As}$  und  $T = \text{Sn}, \text{Pb}$  ausgehend von den jeweiligen Kaliumheptapentelidphasen und  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{TlCl}$  bzw.  $\text{TI}_2$  [54].

Trotz der stetig steigenden Anzahl heteroatomarer Hauptgruppencluster der Gruppen 13–15 lassen sich diese ausnahmslos auf die drei Grundbausteine Tetraeder ( $E_4$ ), Nortricyclankäfig ( $E_7$ ) und einfach überkapptes quadratisches Antiprisma ( $E_9$ ) zurückführen bzw. von diesen ableiten. Tabelle 1.1 gibt eine Übersicht über die bisher mittels röntgenographischer Einkristallstrukturanalyse charakterisierten heteroatomaren Hauptgruppencluster und ordnet diese dem zugrundeliegenden Baustein zu. Bei den angegebenen nichtstöchiometrischen Si-Ge-Anionen handelt es sich um gemittelte Zusammensetzungen, die sich aus einer Superposition unterschiedlich substituierter Cluster, vornehmlich  $[\text{Si}_7\text{Ge}_2]^{4-}$  und  $[\text{Si}_8\text{Ge}]^{4-}$  ergeben.

Im Jahr 2012 gelang Sevov et al. die erste röntgenographische Einkristallstrukturanalyse des ternären Zintlions  $[(\text{Sn}_6\text{Ge}_2\text{Bi})_2]^{4-}$  [67]. Die zwei neunatomigen Cluster sind dabei über eine Ge–Ge-Bindung verknüpft. Die Synthese erfolgte zum einen durch Extraktion der Festkörperphase  $\text{K}_4\text{Ge}_4\text{Sn}_4\text{Bi}$ , zum anderen durch Reaktion zwischen  $\text{K}_4\text{Ge}_{4.5}\text{Sn}_{4.5}$

**Tabelle 1.1** – Übersicht über röntgenographisch charakterisierte binäre Zintlionen der Hauptgruppenelemente der 13.–15. Gruppe

<b>E<sub>4</sub></b>		<b>E<sub>7</sub></b>		<b>E<sub>9</sub></b>	
[Sn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> ] <sup>2−</sup>	[56]	[Sn <sub>3</sub> Sb <sub>4</sub> ] <sup>6−</sup>	[56]	[T <sub>7</sub> Bi <sub>2</sub> ] <sup>2−</sup> ( <i>T</i> = Sn, Pb)	[57, 68]
[Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> ] <sup>2−</sup>	[57]	[(P <sub>7</sub> )–In–(P <sub>7</sub> )] <sup>3−</sup>	[54]	[Sb <sub>2</sub> Ge <sub>7</sub> ] <sup>2−</sup>	[24]
[InBi <sub>3</sub> ] <sup>2−</sup>	[59]	[(As <sub>7</sub> )–In–(As <sub>7</sub> )] <sup>3−</sup>	[54]	[(SbGe <sub>8</sub> )–(SbGe <sub>8</sub> )] <sup>6−</sup>	[24]
[GaBi <sub>3</sub> ] <sup>2−</sup>	[59]	[TlP <sub>7</sub> ] <sup>2−</sup>	[54]	[(BiGe <sub>8</sub> )–(BiGe <sub>8</sub> )] <sup>6−</sup>	[24]
[Pb <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> ] <sup>2−</sup>	[63]	[TlAs <sub>7</sub> ] <sup>2−</sup>	[54]	[In <sub>4</sub> Bi <sub>5</sub> ] <sup>3−</sup>	[59]
[Si <sub>3</sub> Ge] <sup>4−</sup>	[34]	[SnP <sub>15</sub> ] <sup>3−</sup>	[54]	[TlSn <sub>9</sub> ] <sup>3−</sup>	[60]
[Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> ] <sup>4−</sup>	[34]	[SnAs <sub>15</sub> ] <sup>3−</sup>	[54]	[TlSn <sub>8</sub> ] <sup>3−</sup>	[60]
[Sn <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> ] <sup>2−</sup>	[62, 69]	[PbP <sub>15</sub> ] <sup>3−</sup>	[54]	[TlGe <sub>9</sub> ] <sup>3−</sup>	[66]
		[PbAs <sub>15</sub> ] <sup>3−</sup>	[54]	[Si <sub>7.5(1)</sub> Ge <sub>1.5(1)</sub> ] <sup>4−</sup>	[64]
				[Si <sub>7.8(1)</sub> Ge <sub>1.2(1)</sub> ] <sup>4−</sup>	[64]
				[Si <sub>9−<i>x</i></sub> Ge <sub><i>x</i></sub> ] <sup>3−</sup>	[70]

 $x = 4.4, 6.6, 6.7, 6.8$ 

und BiPh<sub>3</sub> in Ethylendiamin. Schließt man *d*- und *f*-Block-Elemente mit in die Betrachtungen ein, so existiert neben dem [(Sn<sub>6</sub>Ge<sub>2</sub>Bi)<sub>2</sub>]<sup>4−</sup>-Ion eine schnell wachsende Reihe an Polyanionen, welche aus drei unterschiedlichen Metallatomsorten aufgebaut sind. Von diesen werden hier nur einige Beispiele aufgeführt: [Ln@Sn<sub>7</sub>Bi<sub>7</sub>]<sup>4−</sup>, [Ln@Sn<sub>4</sub>Bi<sub>9</sub>]<sup>4−</sup> (*Ln* = La, Ce) [71], [Ni<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub>Bi<sub>5</sub>]<sup>3−</sup> [72], [Eu@Sn<sub>6</sub>Bi<sub>8</sub>]<sup>4−</sup> [73], [Zn<sub>6</sub>Sn<sub>3</sub>Bi<sub>8</sub>]<sup>4−</sup> [68], [Pd<sub>3</sub>Sn<sub>8</sub>Bi<sub>6</sub>]<sup>4−</sup> [74], [(La@In<sub>2</sub>Bi<sub>11</sub>)(μ-Bi)<sub>2</sub>(La@In<sub>2</sub>Bi<sub>11</sub>)]<sup>6−</sup> [75], [V@Ge<sub>8</sub>As<sub>4</sub>]<sup>3−</sup>, [Nb@Ge<sub>8</sub>As<sub>6</sub>]<sup>3−</sup> [76] und [M<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub>Se<sub>17</sub>]<sup>10−</sup> (*M* = Mn, Zn, Cd) [77]. Gemeinsamer Ausgangspunkt aller in dieser Reihe aufgelisteten *M*-Sn-Bi-Ionen ist das [Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>]<sup>2−</sup>-Anion in [K@[2.2.2]crypt]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · en [68, 71–74].

In dieser Arbeit sollte, ausgehend von der Kenntnis der Reaktivität des [Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>]<sup>2−</sup>-Anions, die Basis der binären Zinnbismutidionen erweitert werden. Neben der Synthese und Einkristallstrukturanalyse neuer Verbindungen sollte die Zusammensetzung verschiedener Festkörperphasen untersucht werden, da hierzu noch kaum Kenntnisse vorhanden sind. Zudem sind keine Aussagen über den Einfluss des Gegenions *M*<sup>*I*</sup> (*M*<sup>*I*</sup> = Li–Cs) auf die in Lösung gebildeten bzw. die kristallisierenden Zinnbismutidspezies möglich, da in diesem Bereich hauptsächlich mit einer Kombination aus Kalium und [2.2.2]crypt gearbeitet wurde. Versuche, Sn-Bi-Polyanionen – wie für die homoatomaren Anionen [T<sub>4</sub>]<sup>4−</sup> und [T<sub>9</sub>]<sup>4−</sup> (*T* = Sn, Pb) bekannt [78, 79] – durch direkte Reduktion der Elemente darzustellen, sind bisher nicht in der Literatur zu finden und waren ebenfalls Gegenstand dieser

Arbeit. Neben quantenchemischen Rechnungen an neu erhaltenen Zinnbismutidanionen sollten ebenso die Bindungssituationen in verschiedenen Selenidoplumbaten beleuchtet werden, da diese bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht vollständig verstanden sind. Als Ausgangspunkt dienten hier am Arbeitskreis erbrachte Vorarbeiten zur Synthese und Charakterisierung von Selenidoplumbaten.

# **Teil I**

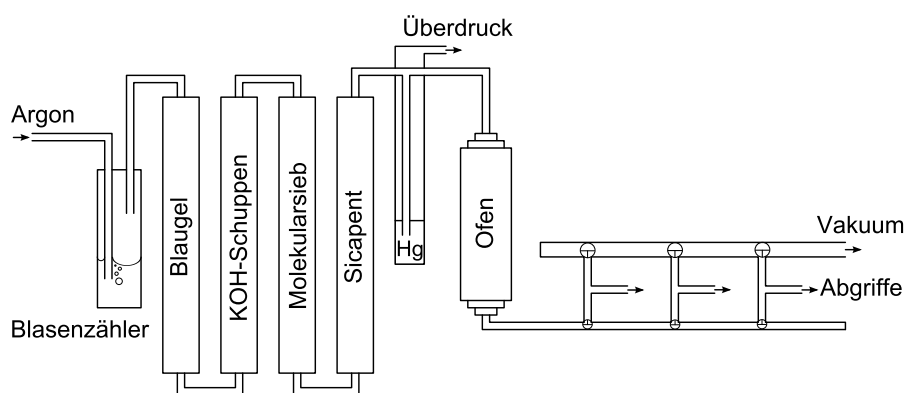
## **Experimentelles**



## 2 Arbeitsmethodik und technische Grundlagen

### 2.1 Arbeiten unter Inertbedingungen

Zur Handhabung luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen wurden die etablierten Schlenk- und Gloveboxtechniken eingesetzt. Für die Präparation und Handhabung fester Stoffe stand eine mit Argon (Reinheit 99.998 %, Firma Linde Gas) betriebene Glovebox »Labmaster MB 130 G« (Firma MBraun, Garching) zur Verfügung. Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch an einer kombinierten Schutzgas- und Vakuumanlage, welche in Schema 1 dargestellt ist, dreimal abwechselnd unter dynamischem Feinvakuum ausgeheizt und mit Argon geflutet. Das verwendete Argon (Reinheit 99.996 %, Firma



**Schema 1** – Kombinierte Schutzgas- und Vakuumanlage

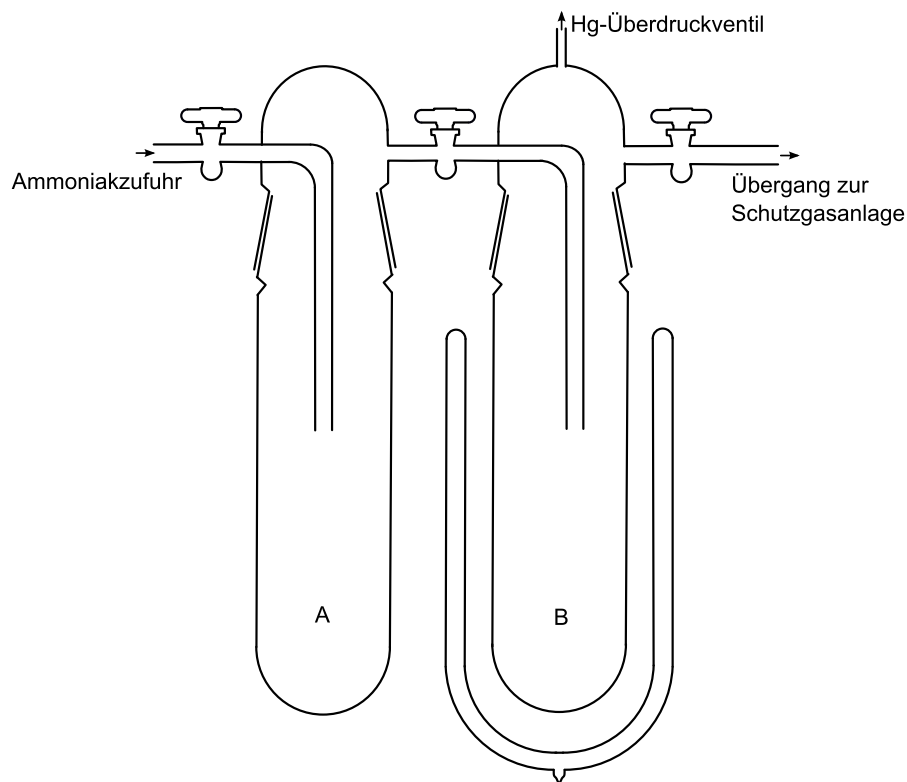
Linde Gas) durchlief dabei zur weiteren Aufreinigung eine Sorptionsstrecke bestehend aus Blaugel (Firma VWR International), KOH-Schuppen (Firma VWR International), Molekularsieb (3 Å, Korngröße 2 mm, Firma Riedel-de-Haën) und Sicapent® (Phosphor-pentoxid auf Trägermaterial mit Indikator, Firma VWR International). Zur Entfernung letzter Sauerstoff- und Stickstoffspuren überströmte das getrocknete Argon Titanbrocken, welche mit Hilfe eines Röhrenofens auf 650 °C–750 °C aufgeheizt wurden. In der Gesamt-

## 2.2 Arbeiten mit flüssigem Ammoniak

anlage entstehende Druckschwankungen wurden durch ein Quecksilberüberdruckventil ausgeglichen.

## 2.2 Arbeiten mit flüssigem Ammoniak

Flüssiges Ammoniak stellte das grundlegende Lösungsmittel für fast alle Versuchsreihen dieser Arbeit dar. Vor Verwendung wurde das gasförmige Ammoniak in einer speziellen Anlage, welche in Schema 2 skizziert ist, verflüssigt und getrocknet. Aus einer Ammoniakstahlflasche strömte das gasförmige Ammoniak (Reinheit 99.999 %, Firma Linde Gas) in die Anlage und kondensierte in Kühlfalle B, welche mit Hilfe einer Ethanol-Trockeneiskältemischung auf ca.  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt wurde. In der Kühlfalle befindliches



Schema 2 – Apparatur zur Kondensation von Ammoniak

Natrium oder Kalium entfernte letzte Feuchtigkeitsspuren. Zur Gewährleistung einer vollständigen Trocknung des Ammoniaks wurde dieses mindestens 24 h vor Gebrauch kondensiert. Um das Ammoniak in das Reaktionsgefäß zu überführen wurde die Kältemischung unter Kühlfalle B entfernt und das Reaktionsgefäß selbst gekühlt, so dass



dort der Ammoniak kontrolliert einkondensieren konnte. Der durch den verdampfenden Ammoniak entstehende Überdruck wurde mittels eines Quecksilberüberdruckventils ausgeglichen. Die Lagerung der mit flüssigem Ammoniak befüllten Schlenkrohre erfolgte in Gefriertruhen bei  $-37^{\circ}\text{C}$ , die Glasschliffe wurden mit Ramsey-Fett (weich, max. Arbeitstemperatur  $30^{\circ}\text{C}$ , Firma Leybold) abgedichtet.

### 2.3 Hochtemperatursynthesen

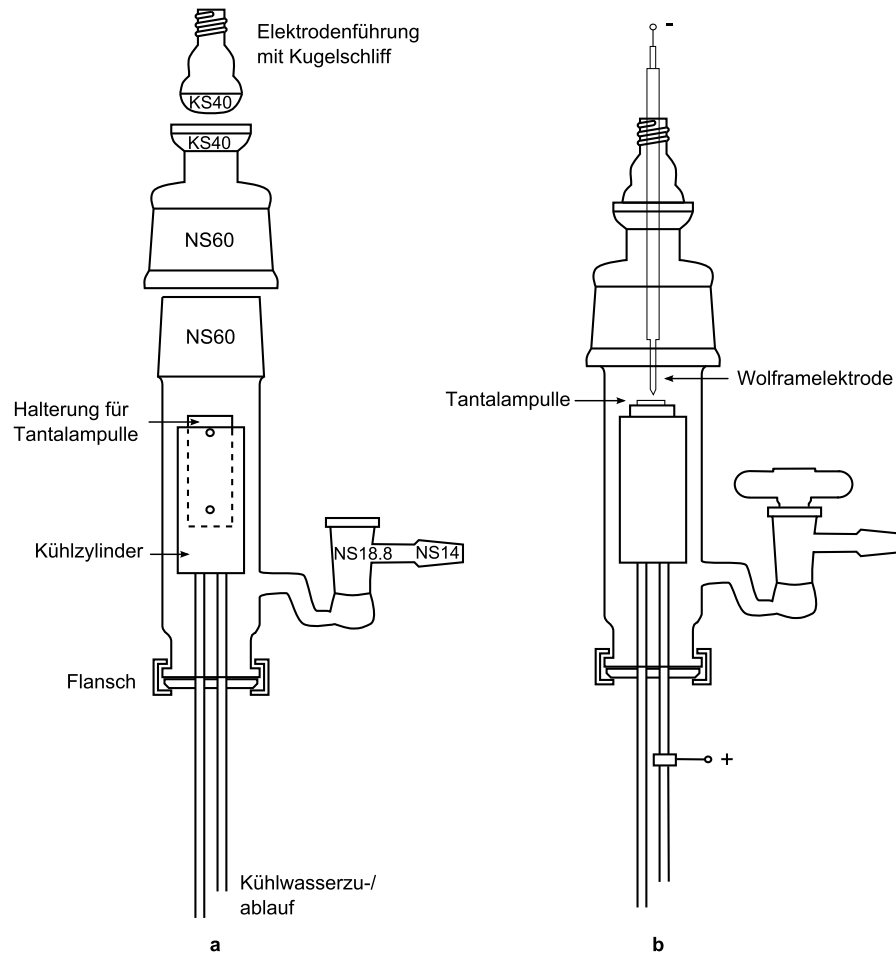
Für Hochtemperatursynthesen standen Duran®, Quarz- und Tantalampullen zur Verfügung. Die Glasampullen wurden nach Beschickung unter Argon abgeschmolzen. Die Duranglasampullen erlaubten Synthesen bis ca.  $500^{\circ}\text{C}$ , mit Quarzampullen konnten ca.  $1000^{\circ}\text{C}$  realisiert werden. Da Letztere bei derart hohen Temperaturen jedoch gegenüber Alkalimetallen nicht mehr inert waren, wurden Tantalampullen verwendet. Die Tantalampullen bestanden aus einem ca. 10 cm langen Tantalrohr, das an beiden Enden mit Deckeln aus Tantalblech verschweißt werden konnte. Das Wolfram-Inertgas-Schweißen erfolgte in einer eigens hierfür angepassten Apparatur, welche in Schema 3 dargestellt ist. Nach Befüllen der Tantalampulle wurde diese mit einem Deckel verschlossen und in der Messinghalterung fixiert. Die gesamte Apparatur wurde im Anschluss abwechselnd dreimal evakuiert und mit Argon geflutet. Mittels eines handelsüblichen Schweißgerätes (Fronius TransTig 1700 GIF) konnten die zum Schweißen benötigten Spannungen erzeugt werden. Zur Zündung des Lichtbogens zwischen Wolframelektrode (PLANSEE, WT20,  $2.00\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ ) und Tantalampulle wurde durch Betätigen des zum Schweißgerät gehörigen Fußpedals Hochspannung angelegt. Das spannungsinduzierte Plasma wurde nach der Zündung durch die im Lichtbogen herrschenden Temperaturen thermisch aufrecht erhalten, so dass sich die Spannung auf  $85\text{ V}$ – $95\text{ V}$  herabregulierte. Der für den Schweißvorgang eingestellte Strom lag bei  $40\text{ A}$ – $50\text{ A}$ .

### 2.4 Spezifikation verwendeter Chemikalien

Alle verwendeten Feststoffe wurden unter Argon in einer Glovebox gehandhabt und gelagert. Natrium und Kalium wurden vor Verwendung zweimal geseigert, Rubidium und Cäsium wurden aus den jeweiligen Chloriden nach Hackspill [80] dargestellt und durch Destillation gereinigt. Verwendete Übergangsmetallkomplexe wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Ethylendiamin bzw. Dimethylformamid wurden zur Trocknung mehrere Stunden über  $\text{CaH}_2$  bzw.  $\text{P}_2\text{O}_5$  zum Sieden erhitzt und anschließend abdes-

## 2.4 Spezifikation verwendeter Chemikalien

tilliert. Die Aufbewahrung erfolgte über getrocknetem Molsieb. [18]Krone-6 wurde vor Gebrauch für 12 h bei 50 °C im Vakuum getrocknet und anschließend bei 80 °C sublimiert.



**Schema 3 – Schweißapparat für Tantalampullen a) Einzelbauteile b) Gesamtaufbau**

**Tabelle 2.1** – Reinheit und Bezugsquelle verwendeter Chemikalien

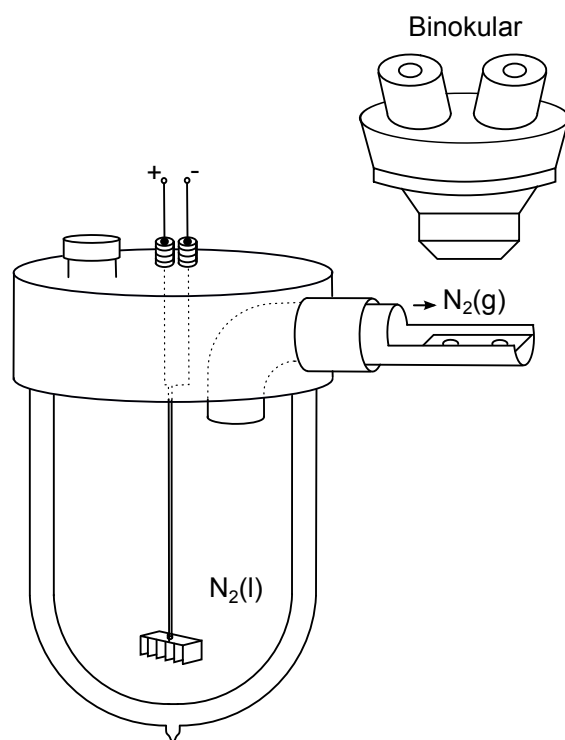
Substanz	Spezifikationen	Bezugsquelle
Li	Pellets, 99 %	Sigma Aldrich, Taufkirchen
Na	Stangen, in Mineralöl, 99 %	Sigma Aldrich, Taufkirchen
K	Würfel, in Mineralöl, 98 %	Sigma Aldrich, Taufkirchen
Rb	Darstellung nach Hackspill	Arbeitskreis Korber
Cs	Darstellung nach Hackspill	Arbeitskreis Korber
Sn	Granalien, 99.5 % Pulver, 99 %	Sigma Aldrich, Taufkirchen
Bi	Granalien, 99.99 % Pulver, 99 %	Sigma Aldrich, Taufkirchen
Pb	Granalien	Sigma Aldrich, Taufkirchen
Se	Pellets	Sigma Aldrich, Taufkirchen
NH <sub>3</sub>	99.999 %	Linde Gas, München
en	99 %	Acros Organics, Geel
DMF	99.5 %	Acros Organics, Geel
[18]Krone-6	99 %	Sigma Aldrich, Taufkirchen
DB[18]Krone-6	98 %	Sigma Aldrich, Taufkirchen
[2.2.2]crypt	98 %	Sigma Aldrich, Taufkirchen
Molsieb	3 Å, 8–12 mesh	EGAChem, Illertissen



## 3 Analytik und verwendete Software

### 3.1 Röntgenographische Einkristallstrukturanalyse

Während der Präparation der aus flüssigem Ammoniak kristallisierten Produkte musste eine ununterbrochene Kühlung gewährleistet werden. Schema 4 zeigt die verwendete Suchapparatur zur Isolierung von geeigneten Einkristallen. Mit Hilfe eines Löffelspatels



Schema 4 – Apparatur zur Präparation von Einkristallen

wurde eine Probe aus dem Produktschlenk entnommen und in eine der Vertiefungen des Objektträgers gegeben. In dieser befand sich Perfluorether (Galden HT 230, Firma Solvay Solexis), der mittels eines kalten Stickstoffstromes auf Temperaturen unter  $-37^{\circ}\text{C}$  gekühlt wurde. Der Stickstoffstrom wurde durch kontrolliertes Verdampfen von flüssigem

### 3.2 Pulverdiffraktometrie

Stickstoff mittels eines regulierbaren Heizelements erzeugt und ermöglichte die genaue Einstellung der optimalen Viskosität des Perfluorethers, welcher auch zur Fixierung des Kristalls auf dem röntgeninerten Mikroloop (MiTeGen, 100  $\mu\text{m}$  - 300  $\mu\text{m}$ ) genutzt wurde. Die Messungen erfolgten bei  $-123\text{ K}$ . Es standen die in Tabelle 3.1 angegebenen Einkristalldiffraktometer zur Verfügung. Neben der Datensammlung wurden auch die Datenreduktion und -integration sowie die Absorptionskorrektur mit der **CrysalisPRO**-Software [81] durchgeführt. Für die Strukturlösung standen die Programme **olex.solve** [82], **SHELX-S** [83, 84] und **Superflip** [85, 86] zur Verfügung. Die Strukturverfeinerung

**Tabelle 3.1** – Spezifikationen der Einkristalldiffraktometer

	<b>Gemini</b>	<b>Nova (Mo)</b>	<b>Nova (Cu)</b>	<b>IPDS I</b>
<b>Hersteller</b>	Agilent	Agilent	Agilent	STOE & Cie
<b>Strahlung</b>	Molybdän Kupfer	Molybdän	Kupfer	Molybdän
<b>Wellenlänge <math>\bar{\lambda}</math></b>	0.71073 Å 1.54178 Å	0.71073 Å	1.54178 Å	0.71073 Å
<b>Röntgenquelle</b>	Sealed Tube	Micro Focus	Micro Focus	Sealed Tube
<b>Monochromator</b>	Spiegel	Spiegel	Spiegel	Graphit
<b>Kollimator</b>	0.5 mm	0.5 mm	0.5 mm	0.5 mm
<b>Detektor</b>	Atlas S1/S2	Eos S2	Atlas S2	IP
<b>Aktivbereich</b>	135 mm-Ø	92 mm-Ø	135 mm-Ø	200 mm-Ø
<b>Software</b>	CrysalisPRO	CrysalisPRO	CrysalisPRO	X-Area [87]

erfolgte mit dem Programm **SHELX-L** [83], als Front-End wurde **OLEX<sup>2</sup>** [82] verwendet. Die Validierung der Strukturlösungen geschah mit Hilfe des Programmpakets **PLATON** [88] sowie über die **checkCif**-Software [89] der International Union of Crystallography. Die Kristallstrukturbilder dieser Arbeit wurden mit dem Programm **Diamond** [90] angefertigt, wobei die Schwingungsellipsoide standardmäßig mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt sind.

### 3.2 Pulverdiffraktometrie

Dargestellte Festkörperphasen wurden pulverdiffraktometrisch charakterisiert. Hierfür stand das in Tabelle 3.2 näher spezifizierte Pulverdiffraktometer Stadi P mit der Mess- und Auswertesoftware **WinXPow** [91] zur Verfügung. Da alle in dieser Arbeit verwendeten

Festkörperphasen Schweratome enthielten und dadurch die Absorption der Röntgenstrahlung sehr hoch war, wurden die Proben zumeist in einem Achatmörser mit Glaspulver

**Tabelle 3.2** – Spezifikationen des Pulverdiffraktometers Stadi P

	<b>Stadi P</b>
<b>Hersteller</b>	STOE & Cie GmbH
<b>Strahlung</b>	Mo, Cu ( $\lambda = K_{\alpha 1}$ )
<b>Röntgenquelle</b>	Sealed Tube, Feinfokus
<b>Monochromator</b>	Germanium
<b>Detektor</b>	MYTHEN1K (Dectris)
<b>Aktivbereich</b>	64×8 mm

im ungefähren Volumenverhältnis 1:1 vermengt. Als Probengefäße wurden Markröhrchen (WJM-Glas Müller GmbH,  $\varnothing_{\text{innen}} = 0.3 \text{ mm}$  oder  $\varnothing_{\text{innen}} = 0.5 \text{ mm}$ ) verwendet, die nach Beschickung luftdicht abgeschmolzen wurden.

### 3.3 Magnetresonanzspektroskopie

Aufgrund der Temperaturempfindlichkeit von Lösungen in flüssigem Ammoniak wurden alle NMR-Proben durch direktes Einkondensieren des Ammoniaks in die NMR-Röhrchen präpariert. Um NMR-Untersuchungen auch bei Raumtemperatur durchführen zu können, wurden abschmelzbare, dickwandige NMR-Röhrchen (Firma Wilmad LabGlass, Typ: 501-PS-9) verwendet, die über einen Schliff mit einem Arbeitskreuz verbunden werden konnten. Alle  $^1\text{H}$ - sowie  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Messungen wurden an einem Spektrometer der Firma Bruker BioSpin GmbH des Typs Avance 600 durchgeführt. Die Stabilität verschiedener Messtemperaturen wurde durch einen Bruker BVTE 3900 Thermostaten sichergestellt. Die chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben und extern auf Tetramethylzinn referenziert. Die Kopplungen  $J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$  werden zur besseren Lesbarkeit als  $^1J$  abgekürzt und in Hz angegeben. Die Prozessierung der Daten erfolgte mit der Bruker Software TOPSPIN [92].

## 3.4 Raman-Spektroskopie

Raman-Messungen erfolgten an einem DXR SmartRaman Spektrometer der Firma Thermo Scientific. Der verwendete DXR-Laser besaß eine Wellenlänge  $\lambda$  von 780 nm und eine variabel einstellbare Leistung von 0 mW–24 mW. Für die gemessenen Proben wurden Laserleistungen zwischen 3 mW–12 mW gewählt. Die Proben befanden sich in Schmelzpunktröhrchen mit  $\varnothing = 1$  mm, welche luftdicht abgeschmolzen wurden. Die Datenerfassung wurde mit der Software OMNIC [93], die Spektrenauftragung mit dem Programm SciDAVis [94] realisiert.

## 3.5 Massenspektrometrie

Untersuchungen mittels Elektrospray-Massenspektrometrie (ESI-MS) wurden an einem TSQ 7000 Spektrometer der Firma Thermoquest Finnigan im negativen Ionenmodus durchgeführt. Dabei wurde eine Sprayspannung von 3 kV, eine Kapillarspannung von 5 V und eine Röhrenspannung von  $-95$  V angelegt. Die Kapillare wurde auf  $200^\circ\text{C}$  geheizt, der Trägergasfluss wurde auf 80 psi reguliert. Die Gerätesteuerung erfolgte mit der Software TSQ Tune der Firma Finnigan Corp. [95], für die Auswertung bzw. Simulation der Isotopenmuster wurden die Programme QualBrowser [96] bzw. IsotopeViewer [97] verwendet. Alle Ionen wurden mit einfach oder zweifach negativer Ladung detektiert.

Eine Probe (ungefähre Menge eines gehäuften Mikro-Löffelspatels) der zu untersuchenden Festkörperphase wurden in ein kleines Schlenkrohr gegeben und mit ca. 1 ml Ethylendiamin so lange extrahiert, bis eine ausreichend konzentrierte Lösung vorlag. Dies war in der Regel innerhalb weniger Minuten erreicht. Anschließend wurde die entstandene Lösung mit Dimethylformamid verdünnt, um die gewünschten Sprayeigenschaften zu erzielen.

## 3.6 Quantenchemische Rechnungen

Um die elektronische Struktur der in dieser Arbeit neu präparierten und charakterisierten Anionen zu verstehen, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Dazu stand das Programmpaket Turbomole [98] zur Verfügung. Ausgangspunkt der Berechnungen waren die aus Kristallstrukturen erhaltenen *xyz*-Koordinaten der Anionen. Diese wurden zu Beginn stets einer Geometrieoptimierung mit dem in Turbomole integrierten Programm jobex unterzogen. Dabei wurden keine Symmetriestrektionen eingeführt, so dass eine völlig freie Optimierung der Geometrie möglich war. Zur Orbitalbeschreibung



wurden die def2-TZVPP Basissätze [99–105] gewählt, für Zinn, Bismut und Blei wurden zur Berücksichtigung relativistischer Effekte zusätzlich effektive Kernpotentiale [106] eingesetzt (Sn: ecp-28-mdf, Pb/Bi: ecp-60-mdf). Lösungs- bzw. Gegenioneneffekte wurden durch das COSMO-Modell [107, 108] berücksichtigt. Dabei wurde die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon = 16.9$  von Ammoniak [109] und für alle Atomsorten unoptimierte Radien gewählt. Desweiteren wurden alle default-Einstellungen des Programms akzeptiert. Die Berechnung von IR-Schwingungen der einzelnen Anionen erfolgte sowohl mit als auch ohne Geometrieoptimierung der Koordinaten, um das Vorliegen eines Übergangszustandes auszuschließen, und wurde mit dem in **Turbomole** implementierten Programm **aoforce** bewerkstelligt. Die Lokalisierung der Molekülorbitale zum Erhalt von LMOs (lokalisierte Molekülorbitale) wurde nach der Methode von Boys [110–112] mit 30000 Zyklen durchgeführt und diese, wie auch die MOs, mit Hilfe des Programms **gOpenMol** [113] visualisiert. Alle Berechnungen wurden, soweit nicht anders angegeben, auf DFT-Level ausgeführt, für vergleichende Populationsanalysen und Berechnung der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) [114–120] wurde das HF-Level gewählt, um eine Überbeschreibung der Elektronenendelokalisation zu vermeiden.

Zur Berechnung der Elektronenlokalisierungsfunktion wurde das Programm **dgrid** [121] verwendet. Die graphische Darstellung der ELF erfolgte über Isoflächen bei unterschiedlichen Funktionswerten  $\eta$  mit dem Programm **Molekel** [122]. Die Population einzelner Bassins mit Elektronen ergibt sich durch die Integration über die Elektronendichte im betreffenden Raumbereich. Zusätzlich angegeben werden die Varianz  $\sigma^2$  und die relative Varianz  $\sigma_R^2$ , welche hier definiert ist als  $\sigma_R^2 = \frac{\sigma^2}{Population}$ . Standardmäßig wird in dieser Arbeit für  $\sigma_R^2$  nur der Mittelwert angegeben.



## 4 Synthesevorgehen

### 4.1 Synthesevorgehen für Festkörperphasen

Für Niedertemperatursynthesen der Phasen  $M^I\text{SnBi}$  ( $M^I = \text{Li-Cs}$ ),  $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{Bi}$ ,  $\text{K}_2\text{SnBi}_3$  und  $\text{K}_3\text{SnBi}$  in Duranampullen wurden diese mit den Elementen im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis beschickt, unter Argonatmosphäre abgeschmolzen und nach Temperaturprogramm 1 zur Reaktion gebracht. Hochtemperatursynthesen der Phasen

$$25\text{ °C} \xrightarrow{50\text{ °C/h}} 450\text{ °C} \xrightarrow{24\text{ h}} 450\text{ °C} \xrightarrow{-50\text{ °C/h}} 25\text{ °C}$$

**Temperaturprogramm 1 – Niedertemperatursynthese**

$M^I\text{SnBi}$  ( $M^I = \text{Li-Cs}$ ) und  $\text{NaSnBi}_3$  wurden in Tantalampullen durchgeführt, welche mit den entsprechenden Elementen befüllt und, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, verschweißt wurden. Anschließend wurden die Tantalampullen zum Schutz vor Oxidation unter Argonatmosphäre in eine Quarzschutzampulle eingeschlossen und nach Temperaturprogramm 2 zur Reaktion gebracht. Dabei wurden die 975 °C heißen Ampullen in

$$25\text{ °C} \xrightarrow{50\text{ °C/h}} 975\text{ °C} \xrightarrow{72\text{ h}} 975\text{ °C} \xrightarrow[2.\text{Aufwärmen}]{1.\text{N}_2(l)} 25\text{ °C}$$

**Temperaturprogramm 2 – Hochtemperatursynthese**

flüssigem Stickstoff abgeschreckt um eine Umwandlung der in der Schmelze vorhandenen Produkte, wie es bei langsamen Abkühlen auftreten kann, zu verhindern. Zudem ließen sich die erhaltenen Phasen durch diesen Prozess leichter aus der Tantalampulle isolieren. Im Anschluss wurden die Ampullen bis auf Raumtemperatur aufgewärmt. Dieses Vorgehen entspricht weitestgehend dem von Corbett entwickelten Syntheseweg [62].

Eine weitere Möglichkeit die Phasen  $M^I\text{SnBi}$  ( $M^I = \text{K-Cs}$ ) zu erhalten, bestand im Aufschmelzen der benötigten Elemente mit einem Bunsenbrenner in einer Quarzampulle, wie von Dehnen et al. beschrieben [69]. Dabei wurden  $M^I$  ( $M^I = \text{K-Cs}$ ) und Sn in der Quarzampulle vorgelegt und mit dem Bunsenbrenner kurz erwärmt bis das Alkalimetall

#### 4.2 Synthesevorgehen für Umsetzungen in flüssigem Ammoniak

begann abzureagieren. Nach einer kurzen Abkühlphase, die das Springen der Ampulle durch die Volumenzunahme des Produkts verhindern sollte, wurde das Gemisch bis zur Rotglut erhitzt. Im Anschluss wurde im Argongegenstrom die benötigte Menge Bi zugegeben und das Gemisch ein weiteres Mal bis zur Rotglut erhitzt.

### 4.2 Synthesevorgehen für Umsetzungen in flüssigem Ammoniak

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Ansätze stellen »Eintopf«-Reaktionen dar, die, wenn nicht explizit im jeweiligen Kapitel erläutert, wie im folgenden beschrieben allgemeingültig durchgeführt wurden.

In der Glovebox wurden die benötigten Festkörperphasen oder Elemente sowie chelatisierenden Reagenzien und Übergangsmetallkomplexe in ausgeheizte Schlenkkolben eingewogen. Im Anschluss wurde in jeden Schlenkkolben ein Ammoniakvolumen von ca. 5 ml–15 ml einkondensiert. Die Schlenkkolben wurden bis zur Kristallisation in Gefriertruhen bei  $-37^{\circ}\text{C}$  gelagert.

Bei Verwendung von Sn-Bi-Festkörperphasen konnte während des Kondensationsprozesses zumeist eine sofortige Extraktion der Phase unter Bildung einer rot-braunen Lösung erkannt werden. Jedoch verblieben stets Reste der Eduktphase als Bodensatz. Reaktionsansätze ausgehend von den Elementen  $M^I/\text{Sn}/\text{Bi}$  ( $M^I = \text{Li}-\text{Cs}$ ) erhielten durch die Lösung des Alkalimetalls stets die typisch blaue Farbe einer Elektridlösung, die im Reaktionsverlauf nach mehreren Tagen in ein rot-braun umschlug. Auch bei diesen Ansätzen blieb stets ein Bodensatz zurück.

Die Synthese von Selenidoplumbaten ausgehend von PbSe und K ergab während der Kondensation des Ammoniaks eine Elektridlösung, deren blaue Farbe im Verlauf von Wochen in ein dunkles Grün überging. Das eingesetzte Bleiselenid löste sich auch bei großem Alkalimetallüberschuss nie vollständig auf. Nach erfolgtem Farbwechsel wurden etwaige Übergangsmetallkomplexe im Argongegenstrom zugegeben.

Im Folgenden werden die genauen Einwaagen der einzelnen Ansätze tabellarisch aufgelistet.

## 4.2.1 Sn-Bi-Verbindungen

Tabelle 4.1 – Übersicht über die Einwaagen für erhaltene Sn-Bi-Verbindungen

Verbindung/Element	<i>m</i> / mg	<i>n</i> / mmol
<b>[Cs@[18]Krone-6]<sub>4</sub>[Sn<sub>4</sub>Bi<sub>4</sub>] · 12 NH<sub>3</sub> (1)</b>		
CsSnBi	461	0.5
[18]Krone-6	132	0.5
.....	.....	.....
Cs	332	2.5
Sn	297	2.5
Bi	522	2.5
[18]Krone-6	800	3
<b>[Rb@[2.2.2]crypt]<sub>3</sub>[Sn<sub>3</sub>Bi<sub>5</sub>] · 8.87 NH<sub>3</sub> (2)</b>		
RbSnBi	165	0.2
[2.2.2]crypt	113	0.3
<b>Rb<sub>6</sub>[Sn<sub>3</sub>Bi<sub>3</sub>][Sn<sub>4</sub>]<sub>1/4</sub> · 6.75 NH<sub>3</sub> (3)</b>		
RbSn <sub>2</sub>	323	1
Rb <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub>	674	1
[2.2.2]crypt	80	0.2
<b>[Cs@[18]Krone-6]<sub>3</sub>[Sn<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>] · 7 NH<sub>3</sub> (4)</b>		
CsSnBi	230	0.5
[18]Krone-6	80	0.3
<b>[K@[18]Krone-6]<sub>1.5</sub>[Cs@[18]Krone-6][Cs@([18]Krone-6)<sub>2</sub>]<sub>0.5</sub>[Sn<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>] · 3.98 NH<sub>3</sub> (5)</b>		
CsSnBi	400	0.4
[18]Krone-6	80	0.3
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	132	0.4
<b>[Na@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Na(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Sn<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>] · 14 NH<sub>3</sub> (6)</b>		
NaSnBi <sub>3</sub>	ca. 400 mg	k.A. (s. Abschn. 8.2)
DB[18]Krone-6	20	0.1
<b>[Cs@[2.2.2]crypt]<sub>6</sub>[Sn<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>]<sub>2</sub> · 9.53 NH<sub>3</sub> (7)</b>		
CsSnBi	184	0.2
[2.2.2]crypt	94	0.25

#### 4.2 Synthesevorgehen für Umsetzungen in flüssigem Ammoniak

$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]$ (8)		
Li	7	1
Sn	118	1
Bi	418	2
[18]Krone-6	132	0.5
$[\text{Na@DB[18]Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 16 \text{ NH}_3$ (9)		
NaSnBi	140	0.2
DB[18]Krone-6	75	0.2
$[\text{Na@[2.2.2]crypt}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot \text{NH}_3$ (10)		
NaSnBi	145	0.2
[2.2.2]crypt	100	0.3
$[\text{K@[18]Krone-6}]_5[\text{Sn}_2\text{Bi}_2][\text{Sn}_3\text{Bi}] \cdot 14 \text{ NH}_3$ (11)		
$\text{K}_4\text{Si}_4$	564	2
CsSnBi	565	1
[18]Krone-6	~800	~3
$[\text{K@[2.2.2]crypt}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot \text{NH}_3$ (12)		
KSnBi	367	0.5
[2.2.2]crypt	79	0.2
.....	.....	.....
K	39	1
Sn	59	0.5
Bi	209	1
[2.2.2]crypt	79	0.2
$[\text{K@DB[18]Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot \text{DB[18]Krone-6} \cdot 7 \text{ NH}_3$ (13)		
KSnBi	367	0.5
DB[18]Krone-6	180	0.5
$[\text{K@DB[18]Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 3.5 \text{ NH}_3$ (14)		
KSnBi	345	0.5
DB[18]Krone-6	120	0.3
$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$	222	0.2
$[\text{K@DB[18]Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 7 \text{ NH}_3$ (15)		
KSnBi	345	0.5
DB[18]Krone-6	120	0.3
$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$	222	0.2

.....	.....	.....
KSnBi	345	0.5
DB[18]Krone-6	120	0.3
GePh <sub>4</sub>	83	0.5
.....	.....	.....
KSnBi	345	0.5
DB[18]Krone-6	120	0.3
[Cu( <sup>Et</sup> Cp)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	105	0.25
<hr/>		
<b>[K@[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 2 NH<sub>3</sub> (16)</b>		
K <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub> Bi	136	0.2
[18]Krone-6	83	0.3
.....	.....	.....
K <sub>2</sub> SnBi <sub>3</sub>	136	0.2
[18]Krone-6	76	0.3
<hr/>		
<b>[Rb@[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 7 NH<sub>3</sub> (17)</b>		
RbSnBi	413	0.5
[18]Krone-6	132	0.5
<hr/>		

## 4.2 Synthesevorgehen für Umsetzungen in flüssigem Ammoniak

**Tabelle 4.2** – Übersicht über die Einwaagen für erhaltene Stannid-Verbindungen

Verbindung/Element	$m$ / mg	$n$ / mmol
<b>[K@DB[18]Krone-6]<sub>4</sub>[Sn<sub>9</sub>] · 9 NH<sub>3</sub> (18)</b>		
KSnBi	243	0.3
DB[18]Krone-6	120	0.3
Ni(COD) <sub>2</sub>	137	0.5
<b>[Cs@[18]Krone-6]<sub>7</sub>Cs[Sn<sub>9</sub>]<sub>2</sub> · 11 NH<sub>3</sub> (19)</b>		
CsSnBi	461	0.5
[18]Krone-6	132	0.5
<b>[Rb@[2.2.2]crypt]Rb<sub>6</sub>[Sn<sub>9</sub>](OH)<sub>3</sub> · 5 NH<sub>3</sub> (20)</b>		
RbSn <sub>2</sub>	323	1
Rb <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub>	674	1
[2.2.2]crypt	80	0.2
<b>Rb<sub>15</sub>[Sn<sub>9</sub>]<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> · 42 NH<sub>3</sub> (21)</b>		
RbSnBi	311	0.4
<b>Cs<sub>5</sub>Sn<sub>9</sub>(OH) · 4 NH<sub>3</sub> (22)</b>		
CsSnBi	350	0.4



**Tabelle 4.3** – Übersicht über die Einwaagen für erhaltene Bismutid-Verbindungen

Verbindung/Element	$m$ / mg	$n$ / mmol
<b>[Na@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>Na[Bi<sub>7</sub>] · 11.9 NH<sub>3</sub> (23)</b>		
NaSnBi <sub>3</sub>	ca. 400 mg	k.A. (s. Abschn. 8.2)
DB[18]Krone-6	20	0.1
<b>KBi<sub>2</sub> (24)</b>		
K	78	2
Sn	118	1
Bi	209	1
[2.2.2]crypt	79	0.2
<b>RbBi<sub>2</sub> (25)</b>		
RbSnBi	311	0.38
<b>[Na@[18]Krone-6]BiPh<sub>2</sub> · 2 NH<sub>3</sub> (26)</b>		
Na <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>	142	0.25
BiPh <sub>3</sub>	110	0.25
[18]Krone-6	66	0.25
<b>[K@[18]Krone-6]Bi<sub>2</sub>(oph)<sub>2</sub>Ph · NH<sub>3</sub> (27)</b>		
K <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>	157	0.25
BiPh <sub>3</sub>	880	2
[18]Krone-6	~ 600	~ 2.3

## 4.2 Synthesevorgehen für Umsetzungen in flüssigem Ammoniak

### 4.2.2 Pb-Se-Verbindungen

**Tabelle 4.4** – Übersicht über die Einwaagen für erhaltene Selenid-/Selenidoplumbat-Verbindungen

Verbindung/Element	$m$ / mg	$n$ / mmol
<b><math>\text{K}_{10}[\text{PbSe}_3]_2[\text{PbSe}_2] \cdot 16 \text{NH}_3</math> (28)</b>		
PbSe	143	0.5
K	120	3
DB[18]Krone-6	140	0.4
Ni(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	554	0.5
.....	.....	.....
PbSe	143	0.5
K	120	3
DB[18]Krone-6	140	0.4
[MoCp <sup>Pr</sup> (CO) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	554	0.5
<b><math>\text{K}_2\text{Se} \cdot \text{NH}_3</math> (29)</b>		
PbSe	143	0.5
K	195	5

## **Teil II**

# **Ergebnisse und Diskussion**



# 5 Charakterisierung der Zinnbismutid-Festkörperphasen und -Lösungen

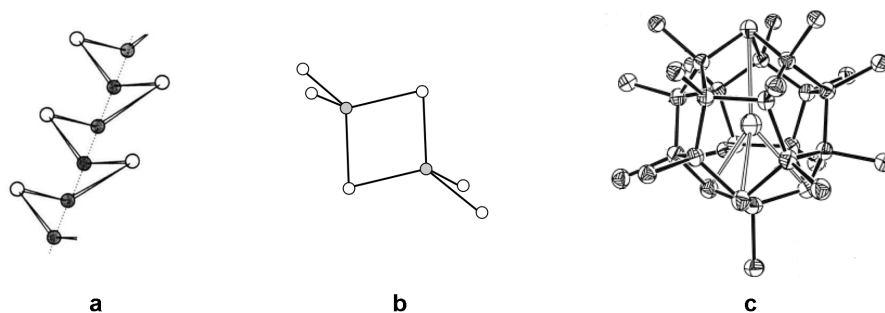
## 5.1 Einleitung

Bis zum jetzigen Zeitpunkt gibt es kaum systematische Untersuchungen ternärer Alkalimetall-Zinn-Bismut-Phasendiagramme, da dies mit einem großen synthetischen und analytischen Aufwand verbunden ist. Eine Arbeit von Kassner und Youngdahl aus dem Jahr 1973 beschäftigt sich mit dem Schmelzpunkt von Na-Sn-Bi-Phasen am eutektischen Punkt der Sn-Bi-Zusammensetzung unter Variation des Natriumgehalts [123]. Eine röntgenographische Charakterisierung der Phasen war aufgrund deren Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit jedoch nicht möglich. Ausführlichere Untersuchungen wurden für Sn-Bi-Systeme mit Zusatz eines Übergangsmetallelements durchgeführt. An dieser Stelle sei nur auf die Arbeiten von Böttinger et al. [124] und Vassilev [125] verwiesen.

Aus Einkristallstrukturbestimmungen sind drei Zintl-Phasen bekannt, deren negativ geladene Teilstrukturen aus Zinn und Bismut aufgebaut sind.  $K_2SnBi$  konnte 1992 von Schuster et al. durch eine Festkörperreaktion bei ca. 400 °C aus stöchiometrischen Mengen der Elemente dargestellt werden [126]. Es enthält eine eindimensional unendliche, stark gefaltete  $[SnBi]$ -Kette, in der die Zinn- und Bismutatome alternieren. Die Kette ist in Abbildung 5.1a dargestellt. Die Verbindung  $K_{10}[Sn_2Bi_6]$  von Eisenmann et al. enthält isolierte  $[Sn_2Bi_6]^{10-}$ -Anionen [127]. Dabei handelt es sich um kantenverknüpfte  $[SnBi_4]$ -Tetraeder, die in Abbildung 5.1b gezeigt sind. Die vier endständigen Bismutatome tragen formal je zwei negative und die verbrückenden Atome je eine negative Ladung. Zinn als »Zentralatom« jedes Tetraeders weist vier Bindungen auf und ist damit formal ungeladen. Einen komplexen Aufbau besitzt die Verbindung  $K_6[Sn_{23}Bi_2]$ , die von Kronseder et al. im Jahr 1998 synthetisiert werden konnte [128]. Die zeolithartige Struktur enthält als charakteristisches Bauelement mit Kaliumkationen zentrierte und über Flächen verknüpfte Pentagondodekaeder. Ein solches Bauelement ist in Abbildung 5.1c zu sehen.

## 5.1 Einleitung

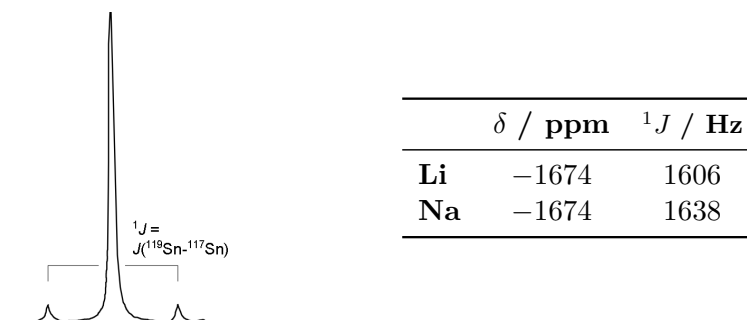
Die Verbindung lässt sich als Zintl-Phase mit drei- und vierbindigen Atomen beschreiben, wobei ausschließlich lokalisierte  $2e$ - $2c$ -Bindungen auftreten.



**Abbildung 5.1** – Darstellung von **a**)  $[\text{SnBi}]$ -Kette in  $\text{K}_2\text{SnBi}$  [126]; Zinn grau, Bismut weiß **b**)  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_6]^{10-}$  aus  $\text{K}_{10}[\text{Sn}_2\text{Bi}_6]$  [127]; Zinn grau, Bi weiß **c**) dodekaedrische Baueinheit von  $\text{K}_6[\text{Sn}_{23}\text{Bi}_2]$  [128]; K Mitte; keine Unterscheidung von Sn und Bi

An dieser Stelle sei angemerkt, dass für die ternäre Festkörperphase  $\text{KSnBi}$ , die von Corbett et al. [62] und Dehnen et al. [69] als Precursorphase zur Synthese von Verbindungen mit dem  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ -Ion verwendet wurden, keine pulverdiffraktometrischen Charakterisierungen veröffentlicht wurden und damit nichts über deren Einphasigkeit und Struktur bekannt ist.

Lösungen der Festkörperphasen  $M^I\text{SnBi}$  ( $M^I = \text{Li}, \text{Na}$ ) in Ethylendiamin wurden im Jahr 1986 von Wilson et al. NMR-spektroskopisch untersucht [129]. Das einzig detektierbare  $^{119}\text{Sn}$ -Signal einer Lösung von  $\text{LiSnBi}$  in Ethylendiamin ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Die zugehörige Tabelle enthält die gefundenen chemischen Verschiebungen  $\delta$  und Kopplungskonstanten  $^1J = J(^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn})$  für die entsprechenden Lösungen mit den Gegenionen Li und Na. Die Zuweisung des Signals erfolgte zum einen durch Auswertung der Signalintensitäten, zum anderen durch Vergleich mit Werten der (damals) bekannten Stannidcluster  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  und  $[\text{Sn}_4]^{2-}$  [130]. Hier sei erwähnt, dass es sich bei der Detektion des  $[\text{Sn}_4]^{2-}$  tatsächlich um das Signal der höher reduzierten Spezies  $[\text{Sn}_4]^{4-}$  handelte. Die damals getroffene Zuordnung basierte sowohl auf der empirischen Erfahrung, dass noch keine derart hochreduzierten unsubstituierten Zintl-anionen wie dem  $[\text{Sn}_4]^{4-}$  in Lösung bekannt waren als auch auf der von Corbett veröffentlichten Kristallstruktur des  $[\text{Sn}_4]^{2-}$ , die sich jedoch später als  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot n$  herausstellte [62]. Die ausgeprägte Hochfeldverschiebung der Signale in den Lösungen von  $M^I\text{SnBi}$  ( $M^I = \text{Li}, \text{Na}$ ) von  $-1674$  ppm lässt einen Cluster mit einer deutlich höheren negativen Ladung pro Zinnatom erwarten, als es für alle Kombinationen  $[\text{Sn}_{9-x}\text{Bi}_x]^{(4-x)-}$  ( $x = 1-3$ ) möglich ist. Zudem liegt die Verschiebung im Bereich des Tetrastannids mit  $-1895$  ppm. Das Intensi-



**Abbildung 5.2** – links:  $^{119}\text{Sn}$ -Signal einer Lösung von  $\text{LiSnBi}$  in Ethylendiamin; Graphik aufgrund schlechter Originalqualität nachbearbeitet rechts: Übersicht über die chemische Verschiebung  $\delta$  und Kopplungskonstanten  $^1J$  für verschiedene Gegenionen

tätsverhältnis des Kopplungsmusters wurde durch die Signalhöhen ermittelt. Hier ergibt sich ein experimentelles Verhältnis von 1 : 0.037, das fast mit dem theoretischen Verhältnis von 1 : 0.041 für eine Verbindung mit zwei Zinnatomen übereinstimmt. Damit wurde dem Signal das  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$  zugewiesen. Im Fall einer Lösung von  $\text{NaSnBi}$  konnten Wilson et al. ein zusätzliches Signal bei −1231 ppm feststellen, welches dem  $[\text{Sn}_8\text{Bi}]^{3-}$ -Ion zugeordnet wurde. Diese Zuordnung erfolgte jedoch ausschließlich aufgrund der zu  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  sehr ähnlichen chemischen Verschiebung. Weitere Anhaltspunkte, die auf die angegebene Zusammensetzung schließen lassen, liegen nicht vor.

Dehnen et al. lösten Einkristalle der Verbindung  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot \text{en}$  in Ethylendiamin auf. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der frischen Lösung zeigte sich ein einziges Signal bei −1650 ppm, welches damit dem  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ -Anion zugewiesen wurde. Es werden an dieser Stelle jedoch weder eine Abbildung des Spektrums noch eine genaue Diskussion des erhaltenen Signals gegeben [68]. Die Abweichung zu dem von Wilson et al. gefundenen Wert ist auf den Austausch des Gegenions und dessen Chelatisierung durch [2.2.2]crypt zurückzuführen. Aus der Lösung kristallisierte nach Überschichtung mit Toluol im Verlauf weniger Tage die Verbindung  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2[\text{Sn}_7\text{Bi}_2] \cdot \text{en} \cdot \text{tol}$ . Dies kann als Indikator für die hohe Stabilität der neunatomigen Spezies im Vergleich zum  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$  verstanden werden und demonstriert die schnelle Umwandlung der Cluster in Lösung.

## 5.2 Pulverdiffraktometrische Charakterisierung

Die ternären Festkörperphasen  $M^I\text{SnBi}$  ( $M^I = \text{Li-Cs}$ ) wurden bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten systematisch dargestellt und die entstandenen Produkte pulverdiffraktometrisch charakterisiert. Zusätzlich wurden die Phasen  $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{Bi}$ ,  $\text{K}_2\text{SnBi}_3$  und  $\text{K}_3\text{SnBi}$  untersucht.

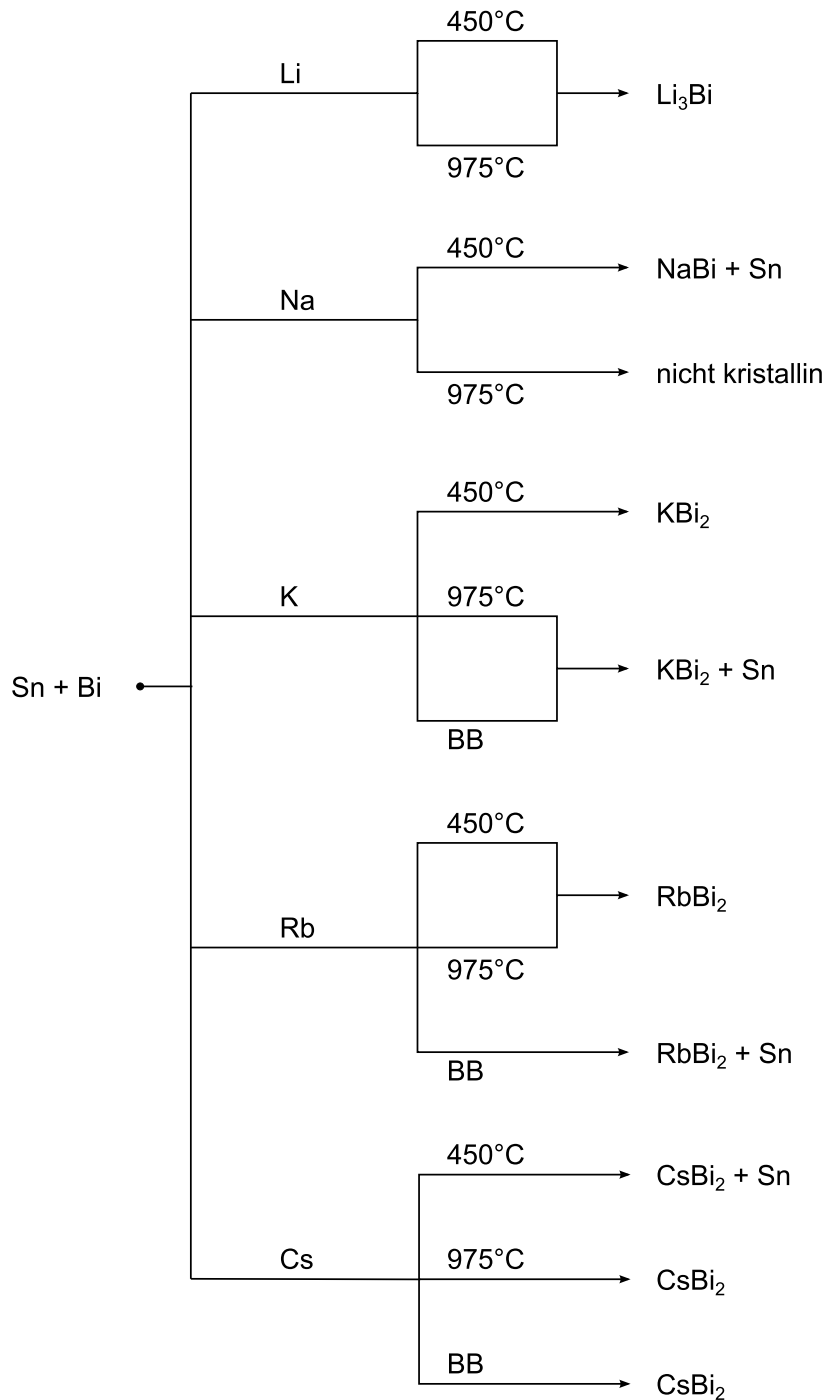
Der Hochtemperatursyntheseweg bei  $975^\circ\text{C}$  entspricht der von Corbett et al. verfolgten Route [62]. Die Reaktionszeit wurde hier auf 72 h festgesetzt und die Reaktion durch Abschrecken in flüssigem Stickstoff abgebrochen. Für die bei  $450^\circ\text{C}$  synthetisierten Phasen wurde eine Reaktionszeit von 24 h und eine langsamere Abkühlung mit  $50^\circ\text{C/h}$  gewählt. Für Phasen die durch schrittweises Zusammenschmelzen der Elemente mit dem Bunsenbrenner (BB) in Anlehnung an den Syntheseweg von Dehnen et al. [69] dargestellt wurden, liegt die Reaktionszeit für jeden Reaktionsschritt bei ca. einer Minute. Im ersten Schritt erfolgte ein Zusammenschmelzen des Alkalimetalls mit Zinn. Nach Zugabe von Bismut im Argongegenstrom wurde bis zur Rotglut erhitzt. Eine genaue Temperaturangabe ist hier nicht möglich. Eine detaillierte Erläuterung des experimentellen Vorgehens findet sich in Kapitel 3.2.

Eine Übersicht über die pulverdiffraktometrisch nachweisbaren Phasen bei Verwendung der verschiedenen Alkalimetalle gibt Diagramm 5. Wurde Lithium als Gegenion verwendet konnte ausschließlich die Phase  $\text{Li}_3\text{Bi}$ , welche das monomere  $\text{Bi}^{3-}$ -Ion enthält [131], charakterisiert werden. Im Fall von Natrium konnten für die Reaktionstemperatur von  $450^\circ\text{C}$  die Phasen  $\text{NaBi}$  und elementares Zinn gefunden werden. In  $\text{NaBi}$  liegen die Bismutatome in Form einer spiralförmigen eindimensional unendlichen Kette vor [131]. Bei  $975^\circ\text{C}$  war die Verbindung extrem fest mit der Tantalampulle verbacken und konnte nur teilweise entfernt werden. Ein Verreiben war nicht möglich, da sich aufgrund des vermutlich enthaltenen elementaren Zinns die Probe bei Kraftausübung mit dem Pistill zu Plättchen verformte. Für die schwereren Homologen  $M^I = \text{K-Cs}$  wurde stets die Laves-Phase  $M^I\text{Bi}_2$  charakterisiert [132]. Bemerkenswert ist dies vor allem für die Phasen die durch Aufschmelzen mit dem Bunsenbrenner dargestellt wurden, da hier durch den gewählten Syntheseweg zu Beginn Stannidverbindungen vorgelegen haben müssen. Durch die Zugabe von Bismut erfolgt jedoch wiederum eine Übertragung der Elektronen unter Bildung der  $M^I\text{Bi}_2$ -Phasen, was ein Zeichen für die deutlich höhere Elektronegativität des Bismuts im Vergleich zum Zinn und die hohe Stabilität der Bismutidphasen ist. Wie im Diagramm zu erkennen, konnte teilweise auch elementares Zinn identifiziert werden.

Auffällig ist, dass die entstandenen Bismutidphasen ausschließlich durch die Wahl



## 5 Charakterisierung der Zinnbismutid-Festkörperphasen und -Lösungen



**Schema 5** – Übersicht über die pulverdiffraktometrisch charakterisierbaren Produkte der äquimolaren Festkörperphasen

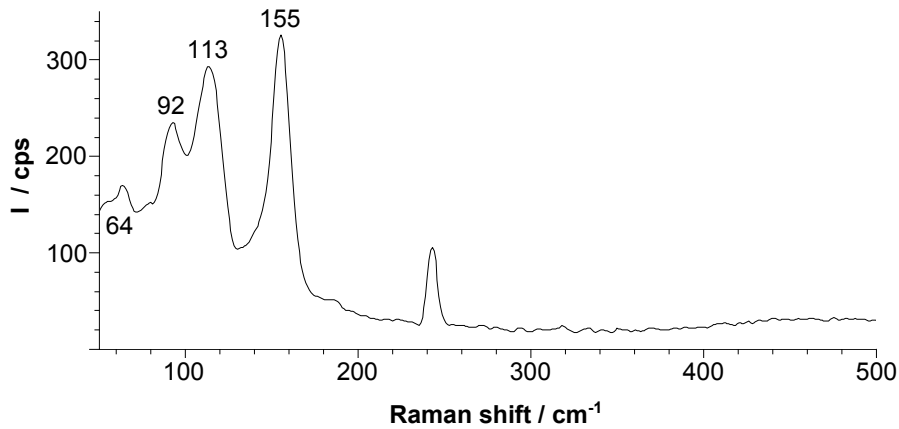
## 5.2 Pulverdiffraktometrische Charakterisierung

des Gegenions bestimmt werden. Reaktionstemperatur und -zeit haben hierauf keinen offensichtlichen Einfluss. Dominierende Faktoren für die Bildung der unterschiedlichen Produkte sind vielmehr der Radienquotient und die jeweilige Pearson-Härte des Alkalimetallions. Ob elementares Zinn für eine pulverdiffraktometrische Charakterisierung ausreichend kristallin vorliegt, scheint eher zufällig und nicht von den gewählten Reaktionsbedingungen abhängig zu sein. Aufgrund der Stöchiometrie der gefundenen Bismutidphasen müssen im Fall von Li und K–Cs weitere Phasen vorhanden sein. Für Li ist davon auszugehen, dass neben Zinn auch elementares Bismut enthalten sein muss. Für K–Cs wird das Alkalimetall nicht vollständig durch Bismut verbraucht, so dass hier vermutlich noch Stannidverbindungen im Phasengemisch vorhanden sind.

Die zusätzlich untersuchten Phasen  $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{Bi}$ ,  $\text{K}_2\text{SnBi}_3$  und  $\text{K}_3\text{SnBi}$  zeigen in Übereinstimmung mit  $\text{KSnBi}$  die Reflexe von  $\text{KBi}_2$ . Im Diffraktogramm von  $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{Bi}$  treten zusätzliche Reflexe von  $\text{K}_{51}\text{Sn}_{82}$  auf. Durch den hohen Alkalimetallüberschuss in  $\text{K}_3\text{SnBi}$  werden mehrere Stannidphasen gebildet, die vermutlich  $\text{K}_6\text{Sn}_{25}$  und  $\text{K}_8\text{Sn}_{46}$  sind, eine gesicherte Zuordnung ist aufgrund der großen Reflexanzahl und teils schwachen Intensität jedoch nicht möglich.

### 5.3 Raman-spektroskopische Charakterisierung

Um auch nicht kristalline Phasen identifizieren zu können, wurden weitergehend Raman-spektroskopische Untersuchungen an den in Kapitel 5.2 aufgeführten Festkörperphasen durchgeführt. Zuverlässige Spektren konnten aber nur für die  $M^I\text{SnBi}$ -Phasen ( $M^I = \text{K-Cs}$ ) erhalten werden. Das gemessene Spektrum von  $\text{CsSnBi}$  ist in Ramanspektrum 1 beispielhaft dargestellt. Die Wellenzahlen der auftretenden Banden (siehe Spektrum) stimmen für  $\text{CsSnBi}$  gut mit Literaturwerten für  $\text{K}_{12}\text{Sn}_{17}$  überein [133]. Die Werte lie-



**Ramanspektrum 1** – gemessenes Ramanspektrum von  $\text{CsSnBi}$ ; Bande bei  $243\text{ cm}^{-1}$  geräteintern verursacht

gen für Letztere bei  $93\text{ cm}^{-1}$  (*sh*),  $110\text{ cm}^{-1}$  (*m*),  $152\text{ cm}^{-1}$  (*s*) und  $190\text{ cm}^{-1}$  (*w*). Ein eindeutiges Signal bei  $190\text{ cm}^{-1}$  kann für die  $\text{CsSnBi}$ -Probe nicht festgestellt werden, eine leichte Erhöhung des Untergrundes in diesem Bereich ist aber zu erkennen. Es kann damit nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob die  $\text{Cs}_{12}\text{Sn}_{17}$ -Phase zumindest teilweise entstanden ist und das Signal aufgrund seiner geringen Intensität nicht aus dem Untergrund hervortritt oder ob es sich um eine veränderte Phasenzusammensetzung handelt. Da  $M_{12}^I\text{Sn}_{17}$ -Phasen ( $M^I = \text{K-Cs}$ ) sowohl Nona- als auch Tetrastannidionen enthalten, tritt eine Überlagerung beider Schwingungen auf. Die Bande bei  $190\text{ cm}^{-1}$  wird aber fast ausschließlich durch das  $[\text{Sn}_4]^{4-}$  verursacht. Berücksichtigt man, dass Cäsium bereits für die Bildung von  $\text{CsBi}_2$  verbraucht wurde, so liegt Zinn im Vergleich zu Cäsium überschüssig vor, womit die Bildung hochreduzierter Spezies wie dem  $[\text{Sn}_4]^{4-}$  eher unwahrscheinlich ist. Denkbar wäre eine bevorzugte Bildung der  $\text{Cs}_4\text{Sn}_9$ -Phase, deren Banden laut Somer et al. bei  $91\text{ cm}^{-1}$  (*sh*),  $102\text{ cm}^{-1}$  (*m*),  $133\text{ cm}^{-1}$  (*sh*) und  $149\text{ cm}^{-1}$

### 5.3 Raman-spektroskopische Charakterisierung

(s) liegen. Eine Verschiebung der Wellenzahlen auch im Vergleich zu Literaturwerten von  $\text{Cs}_{12}\text{Sn}_{17}$  liegt vermutlich daran, dass die untersuchte  $\text{CsSnBi}$ -Probe nicht phasenrein ist. Das Vorhandensein weiterer Phasen kann anhand dieser Ergebnisse nicht ausgeschlossen werden.

Sehr ähnlich verhält es sich mit den untersuchten Phasen  $\text{KSnBi}$  und  $\text{RbSnBi}$ . Die Wellenzahlen der auftretenden Banden stimmen in etwa mit denen der jeweiligen  $M_{12}^I\text{Sn}_{17}$ -Phasen ( $M^I = \text{K}, \text{Rb}$ ) überein. Jedoch kann auch hier in keinem der beiden Fälle eine Schwingung bei ca.  $190\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden, wodurch wieder von einer bevorzugten Bildung des  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Käfigs ausgegangen werden kann. Diese Annahme wird durch die zahlreich erhaltenen Kristallstrukturen des Nonastannids (siehe Kapitel 7) sowie durch die NMR- und ESI-MS-Untersuchungen (Kapitel 5.4 und 5.5) gestützt, durch die das häufige Auftreten des  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Clusters in Lösung bestätigt wird.

In Übereinstimmung mit den pulverdiffraktometrischen Ergebnissen zeigen die Ramanpektren der Phasen  $\text{LiSnBi}$  und  $\text{NaSnBi}$  keinerlei Signale. Durch die Bildung der alkalimetallreichen Bismutidphasen  $\text{Li}_3\text{Bi}$  und  $\text{NaBi}$  verblieb kein Alkalimetall zur Bildung von Stannidphasen.

## 5.4 Massenspektrometrische Charakterisierung

Für die massenspektrometrischen Charakterisierungen mittels ESI-MS wurden Lösungen der Festkörperphasen  $M^I\text{SnBi}$  ( $M^I = \text{Li–Cs}$ ) in Ethylendiamin/Dimethylformamid verwendet. Einzelheiten der Präparation sind in Kapitel 3.5 beschrieben. Da alle Lösungen sehr instabil waren und teilweise bereits während der Messung degenerierten, wurden stets mehrere Messungen durchgeführt und es wurde versucht die Lösungen durch den Zusatz von [18]Krone-6 zu stabilisieren. Tabelle 5.1 gibt eine zusammenfassende Übersicht über die in den Lösungen detektierten Ionen. Für die in Klammern gesetzten Ionen lässt sich ein Signal beim entsprechenden  $m/z$ -Verhältnis feststellen, jedoch konnte durch Intensitätsprobleme oder Überlagerungen mehrerer Signale keine eindeutige Übereinstimmung mit der Isotopenmustersimulation gefunden werden. Ionen, welche mit dem selben Elementverhältnis in dieser Arbeit mittels röntgenographischer Einkristallstrukturanalyse nachgewiesen werden konnten, sind fett gedruckt.

Im Allgemeinen lässt sich feststellen, dass die Bildung der unterschiedlichen Spezies für  $M^I\text{SnBi}$  ( $M^I = \text{Na–Cs}$ ) nicht von der Art des Gegenions abhängt. Für  $\text{NaSnBi}$  konnten nur sehr wenige Ionen nachgewiesen werden, was durch die Qualität der Probe bedingt war. Trotz mehrerer Versuche waren die Stabilität und die Sprayeigenschaften der Proben nicht für eine qualitativ hochwertige Messung ausreichend. Dies war ebenso an den schlechten Profilen der einzelnen Signale zu erkennen. Für die Lithiumprobe zeigen sich deutlich mehr detektierbare Ionen. Die zusätzlichen Spezies sind hauptsächlich homoatomare Bismutide  $\text{Bi}_n$  ( $n = 2\text{--}7$ ) und deren protonierte Formen oder »Lithiumaddukte«. Die Bildung der »Lithiumaddukte« ist vermutlich auf die hohe Ladungsdichte des Lithiumkations im Vergleich zu den schwereren Homologen zurückzuführen. Das vermehrte Auftreten protonierter Spezies kann durch die längere Reaktionszeit verursacht worden sein. Aufgrund der schlechteren Löslichkeit der  $\text{LiSnBi}$ -Phase musste die Ethylendiaminlösung vor der Messung für 24 h gerührt werden.

Zwar kann aus den gefundenen Elementzusammensetzungen nicht direkt auf die Struktur des Anions geschlossen werden, jedoch ist ein Zusammenhang mit den Ionen, die NMR-spektroskopisch oder mittels röntgenographischer Einkristallstrukturanalyse charakterisiert wurden, wahrscheinlich. So handelt es sich bei den Ionen  $[\text{Sn}_x\text{Bi}_{4-x}]^-$  ( $x = 1\text{--}3$ ) bzw.  $[\text{Sn}_x\text{Bi}_{9-x}]^-$  ( $x = 6\text{--}8$ ) vermutlich um Substitutionsprodukte der seit langem bekannten Stannidanionen  $[\text{Sn}_4]^{4-}$  bzw.  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ .  $[\text{Sn}_x\text{Bi}_{9-x}]^-$  ( $x = 3, 5$ ) wären formal positiv geladen, wodurch eine Ableitung von der Struktur der Nonastannidspezies nicht unbedingt postuliert werden kann. Das am längsten literaturbekannte Zinnbismu-

#### 5.4 Massenspektrometrische Charakterisierung

tid  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$  [62] zeigt wie das 2009 charakterisierte  $[\text{Sn}_7\text{Bi}_2]^{2-}$  [68] ein nahezu ubiquitäres Vorkommen. Im Gegensatz dazu konnten die häufig detektierten Ionen  $[\text{SnBi}_3]^-$  und  $[\text{Sn}_6\text{Bi}_3]^-$  noch nicht kristallisiert werden. Letzteres soll laut theoretischen Untersuchungen von Castleman et al. eine besondere Stabilität in Lösung aufweisen [134], erste NMR-spektroskopische Hinweise auf dieses Ion konnten in dieser Arbeit (siehe Kapitel 5.5) gefunden werden.

**Tabelle 5.1** – Übersicht über die durch ESI-MS detektierbaren Ionen in  $M^I\text{SnBi}$ -Lösungen ( $M^I = \text{Li-Cs}$ )

$m/z$	<b>LiSnBi</b>	<b>NaSnBi</b>	<b>KSnBi</b>	<b>RbSnBi</b>	<b>CsSnBi</b>
328.87	$\text{SnBi}^-$	$(\text{SnBi}^-)$	$(\text{SnBi}^-)$	...	...
417.96	$\text{Bi}_2^-$	...	$\text{Bi}_2^-$	...	...
446.75	$\text{Sn}_2\text{Bi}^-$	$\text{Sn}_2\text{Bi}^-$	$\text{Sn}_2\text{Bi}^-$	...	...
449.77	...	...	...	...	$\text{H}_3\text{Sn}_2\text{Bi}^-$
475.58	$(\text{Sn}_4^-)$	...	...	...	...
537.85	$\text{SnBi}_2^-$	...	$(\text{SnBi}_2^-)$	...	...
564.65	...	...	<b><math>(\text{Sn}_3\text{Bi}^-)</math></b>	...	...
593.48	...	...	$(\text{Sn}_5^-)$	$(\text{Sn}_5^-)$	$(\text{Sn}_5^-)$
593.51	...	...	$\text{Sn}_{10}^{2-}$	...	$\text{Sn}_{10}^{2-}$
594.49	...	...	...	$\text{HSn}_5^-$	...
626.94	$\text{Bi}_3^-$	...	...	...	...
627.95	$\text{HBi}_3^-$	...	...	...	...
655.73	<b><math>\text{Sn}_2\text{Bi}_2^-</math></b>	...	<b><math>\text{Sn}_2\text{Bi}_2^-</math></b>	<b><math>\text{Sn}_2\text{Bi}_2^-</math></b>	<b><math>\text{Sn}_2\text{Bi}_2^-</math></b>
656.74	$\text{HSn}_2\text{Bi}_2$	...	...	...	...
684.56	...	...	...	$\text{Sn}_4\text{Bi}^-$	$\text{Sn}_4\text{Bi}^-$
711.39	$(\text{Sn}_6^-)$	...	$\text{Sn}_6^-$	...	...
746.83	$\text{SnBi}_3^-$	$(\text{SnBi}_3^-)$	$\text{SnBi}_3^-$	$\text{SnBi}_3^-$	$\text{SnBi}_3^-$
773.64	$(\text{Sn}_3\text{Bi}_2^-)$	...	...	$(\text{Sn}_3\text{Bi}_2^-)$	...
831.28	...	...	$(\text{Sn}_7^-)$	$\text{Sn}_7^-$	...
835.92	$\text{Bi}_4^-$	...	...	...	...
842.93	$\text{LiBi}_4^-$	...	...	...	...
864.71	$\text{Sn}_2\text{Bi}_3^-$	...	$\text{Sn}_2\text{Bi}_3^-$	$\text{Sn}_2\text{Bi}_3^-$	$(\text{Sn}_2\text{Bi}_3^-)$
893.54	$\text{Sn}_4\text{Bi}_2^-$	...	$(\text{Sn}_4\text{Bi}_2^-)$	$\text{Sn}_4\text{Bi}_2^-$	$(\text{Sn}_4\text{Bi}_2^-)$
920.37	...	...	$\text{Sn}_6\text{Bi}^-$	$\text{Sn}_6\text{Bi}^-$	$(\text{Sn}_6\text{Bi}^-)$
962.82	$\text{LiSnBi}_4^-$	...	...	...	...
982.62	<b><math>\text{Sn}_3\text{Bi}_3^-</math></b>	...	<b><math>(\text{Sn}_3\text{Bi}_3^-)</math></b>	...	...
1040.29	...	...	...	$(\text{Sn}_7\text{Bi}^-)$	$(\text{Sn}_7\text{Bi}^-)$
1044.90	$\text{Bi}_5^-$	...	...	...	...

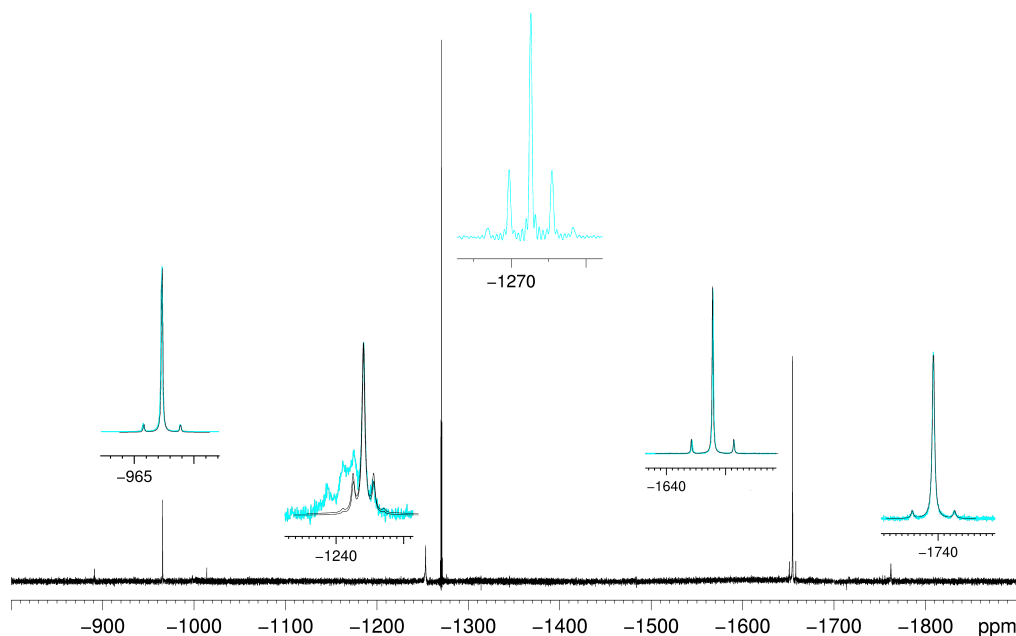
5 Charakterisierung der Zinnbismutid-Festkörperphasen und -Lösungen

1048.93	$\text{H}_4\text{Bi}_5^-$	...	...	...	...
1069.11	...	$(\text{Sn}_9^-)$	$\text{Sn}_9^-$	$(\text{Sn}_9^-)$	...
1070.09	...	...	$\text{HSn}_9^-$	...	$\text{HSn}_9^-$
1073.72	$(\text{Sn}_2\text{Bi}_4^-)$	...	$(\text{Sn}_2\text{Bi}_4^-)$	$(\text{Sn}_2\text{Bi}_4^-)$	...
1102.52	...	$(\text{Sn}_4\text{Bi}_3^-)$	$(\text{Sn}_4\text{Bi}_3^-)$	...	...
1158.16	$(\text{Sn}_8\text{Bi}^-)$	...	$(\text{Sn}_8\text{Bi}^-)$	$\text{Sn}_8\text{Bi}^-$	$\text{Sn}_8\text{Bi}^-$
1159.17	...	...	$\text{HSn}_8\text{Bi}^-$	...	...
1187.02	$(\text{Sn}_{10}^-)$	...	$(\text{Sn}_{10}^-)$	$(\text{Sn}_{10}^-)$	$(\text{Sn}_{10}^-)$
1220.43	$(\text{Sn}_5\text{Bi}_3^-)$	...	$(\text{Sn}_5\text{Bi}_3^-)$	$(\text{Sn}_5\text{Bi}_3^-)$	...
1249.24	...	$\text{Sn}_7\text{Bi}_2^-$	$\text{Sn}_7\text{Bi}_2^-$	$\text{Sn}_7\text{Bi}_2^-$	$\text{Sn}_7\text{Bi}_2^-$
1253.88	$\text{Bi}_6^-$	...	...	...	...
1260.88	$\text{LiBi}_6^-$	...	...	...	...
1267.90	$\text{Li}_2\text{Bi}_6^-$	...	...	...	...
1274.92	$\text{Li}_3\text{Bi}_6^-$	...	...	...	...
1278.06	...	$(\text{Sn}_9\text{Bi}^-)$	...	$(\text{Sn}_9\text{Bi}^-)$	$(\text{Sn}_9\text{Bi}^-)$
1311.50	...	$(\text{Sn}_4\text{Bi}_4^-)$	$\text{Sn}_4\text{Bi}_4^-$	$\text{Sn}_4\text{Bi}_4^-$	$(\text{Sn}_4\text{Bi}_4^-)$
1312.51	...	$\text{HSn}_4\text{Bi}_4^-$	...	...	...
1318.52	$\text{LiSn}_4\text{Bi}_4^-$	...	...	...	...
1338.33	$(\text{Sn}_6\text{Bi}_3^-)$	$(\text{Sn}_6\text{Bi}_3^-)$	$(\text{Sn}_6\text{Bi}_3^-)$	$\text{Sn}_6\text{Bi}_3^-$	$\text{Sn}_6\text{Bi}_3^-$
1400.58	$(\text{Sn}_3\text{Bi}_5^-)$	$(\text{Sn}_3\text{Bi}_5^-)$	...	...	...
1424.83	...	$(\text{Sn}_{12}^-)$	$(\text{Sn}_{12}^-)$	$(\text{Sn}_{12}^-)$	...
1429.41	...	$(\text{Sn}_5\text{Bi}_4^-)$	$(\text{Sn}_5\text{Bi}_4^-)$	$(\text{Sn}_5\text{Bi}_4^-)$	$(\text{Sn}_5\text{Bi}_4^-)$
1462.86	$\text{Bi}_7^-$	...	...	...	...
1463.87	$\text{HBi}_7^-$	...	...	...	...
1469.87	$\text{LiBi}_7^-$	...	...	...	...
1470.88	$\text{HLiBi}_7^-$	...	...	...	...
1476.88	$\text{Li}_2\text{Bi}_7^-$	...	...	...	...
1478.90	$\text{H}_2\text{Li}_2\text{Bi}_7^-$	...	...	...	...
1547.31	...	...	$(\text{Sn}_6\text{Bi}_4^-)$	...	$(\text{Sn}_6\text{Bi}_4^-)$
1582.75	$(\text{SnBi}_7^-)$	...	...	...	$(\text{SnBi}_7^-)$
1609.56	...	$(\text{Sn}_3\text{Bi}_6^-)$	$(\text{Sn}_3\text{Bi}_6^-)$	...	$(\text{Sn}_3\text{Bi}_6^-)$
1965.27	...	...	$(\text{Sn}_6\text{Bi}_6^-)$	...	...

## 5.5 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Im Fokus der NMR-spektroskopischen Untersuchungen standen ausschließlich Kaliumzinnbismutidphasen, da anhand der massenspektroskopischen Daten kein erheblicher Einfluss des Gegenions auf die in Lösung gebildeten Zinnbismutidspezies erkannt werden konnte. Zudem ist die Verschiebung von NMR-Signalen durch einen Austausch der Gegenionen oder Wahl und Menge des chelatisierenden Reagenzes hinreichend bekannt [135].

NMR-Spektrum 1 zeigt beispielhaft das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum der Phase  $\text{KSnBi}$ . Außerdem wurden Spektren von  $\text{KSnBi}$  mit Zusatz von [18]Krone-6 bzw. [2.2.2]crypt aufgenommen. Die Messung erfolgte in allen drei Fällen zur Sicherstellung einer ausreichenden



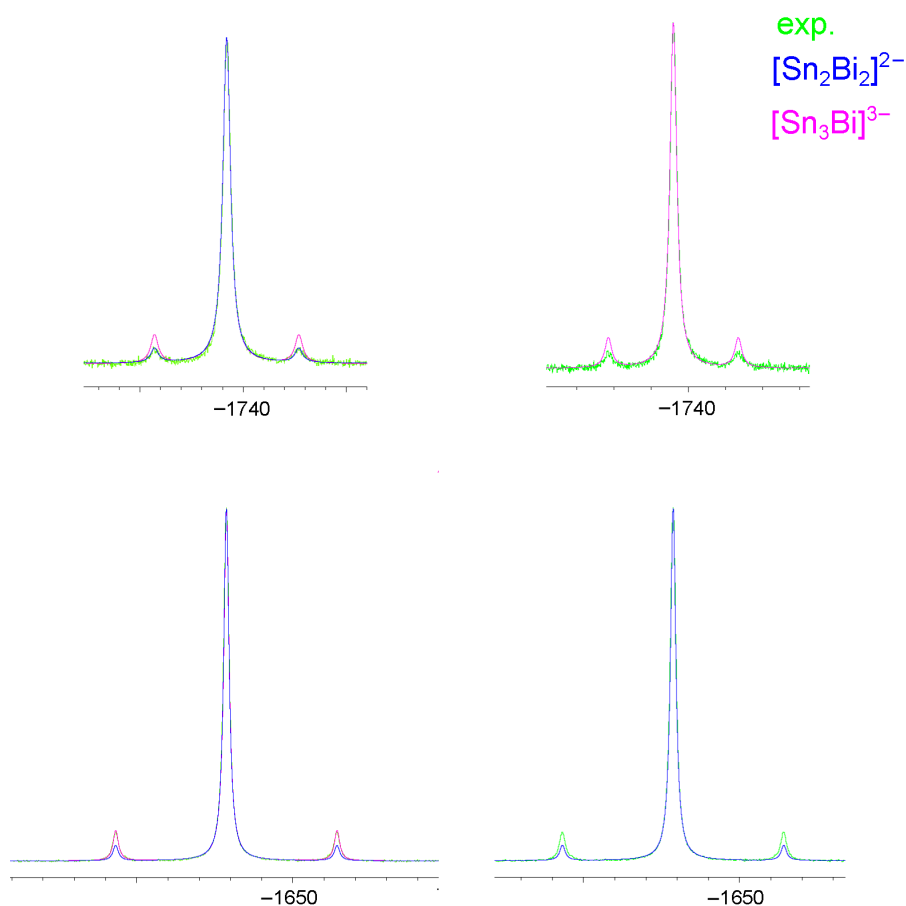
**NMR-Spektrum 1** –  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von  $\text{KSnBi}$  bei 195 K; vergrößerte Ausschnitte teils aus anderen Spektren

Lösung der Festkörperphase ca. 2–3 Tage nach Kondensation des flüssigen Ammoniaks. Mit Ausnahme des schwachen Singuletts bei ca.  $-890$  ppm treten, abgesehen von einer leichten Verschiebung durch die unterschiedliche Chelatisierung, die gleichen Signale und damit die gleichen Spezies in allen drei Proben auf.

Die beiden Signale bei ca.  $-1654$  ppm ( $^1J = 1612$  Hz) und  $-1761$  ppm ( $^1J = 1593$  Hz) werden den Substitutionsprodukten  $[\text{Sn}_3\text{Bi}]^{3-}$  und  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$  des tetraedrisch gebauten  $[\text{Sn}_4]^{4-}$  zugeordnet. Um die getroffene Zuordnung anhand einer guten Auflösung der Sa-



telliten untermauern zu können, wurde der betreffende ppm-Bereich mit einer deutlich erhöhten Scanzahl gemessen. Die zwei Signale sind zusammen mit den Simulationen in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Simulationen berücksichtigen die natürliche Häufigkeit



**Abbildung 5.3** – Signale von  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$  und  $[\text{Sn}_3\text{Bi}]^{3-}$ ; **links:** mit Simulationen für beide Anionen; **rechts:** experimentelle Signale mit Simulation des nicht passenden Signals zur besseren Erkennbarkeit des Unterschieds in den Satellitenhöhen

der Zinnisotope und die statistischen Verteilungsmöglichkeiten innerhalb der Cluster. Es zeigt sich, dass für das Signal bei  $-1654$  ppm die Simulation unter Annahme von drei Zinnatomen sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Dem Signal bei  $-1761$  ppm muss entsprechend der Simulationen ein Ion mit zwei Zinnatome zugrunde liegen. Die weitere Zuordnung erfolgt durch Vergleich mit bekannten homoatomaren Spezies. Die ausgeprägten Hochfeldverschiebungen als auch die großen Kopplungskonstanten weisen Werte im Bereich des  $[\text{Sn}_4]^{4-}$  auf. Für dieses Ion liegt das Signal bei direkter Reduktion mit Rubidium bei  $-1727$  ppm ( $^1J = 1466$  Hz), bei Auflösung der Festkörperphase

## 5.5 NMR-spektroskopische Charakterisierung

$\text{Rb}_4\text{Sn}_4$  in flüssigem Ammoniak in Anwesenheit von [2.2.2]crypt bei  $-1825\text{ ppm}$  ( $^1J = 1423\text{ Hz}$ ) [136, 137]. Durch die Substitution mit Bismutatomen werden die Signale zu tieferem Feld verschoben, da zum einen die negative Ladung der Cluster reduziert und zum anderen durch die deutlich höhere Elektronegativität der Bismutatome die Elektrodendichte an den Zinnatomen verringert wird.

Erwärmen der Proben auf Raumtemperatur oder mehrmonatige Lagerung bei  $236\text{ K}$  zeigt, dass das Signal des  $[\text{Sn}_3\text{Bi}]^{3-}$  mit der Zeit abnimmt oder ganz verschwindet. Die Probe  $\text{KSnBi}$  wurde nach ca. eineinhalb Jahren nochmals bei  $233\text{ K}$  gemessen. Hier zeigt sich eine deutliche Abnahme des  $[\text{Sn}_3\text{Bi}]^{3-}$ -Signals. Nach Erwärmen der Probe mit [18]Krone-6-Zusatz auf Raumtemperatur kann im Bereich von  $-1500\text{ ppm}$  -  $-1900\text{ ppm}$  nur noch ein schwaches Signal des  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ -Anions detektiert werden. Dasjenige von  $[\text{Sn}_3\text{Bi}]^{3-}$  verschwindet vollständig. Die vorliegende Temperaturempfindlichkeit des  $[\text{Sn}_3\text{Bi}]^{3-}$ -Anions in flüssigem Ammoniak steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen der vorangegangenen Masterarbeit [138]. Für die dort untersuchte  $\text{KSnBi}$ -Probe wurde die Lösung mit Hilfe eines Schlauches aus dem Schlenkkolben in das NMR-Röhrchen überführt, wobei eine kurze Erwärmung der Probe unvermeidbar war. Auch hier kann kein Signal bei  $-1654\text{ ppm}$  festgestellt werden.

Zur Untersuchung des Einflusses der Festkörperphasenzusammensetzung und zur Untermuerung der getroffenen Zuordnung wurden jeweils mit Zusatz von [18]Krone-6 Lösungen der Phasen  $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{Bi}$ ,  $\text{K}_2\text{SnBi}_3$  und  $\text{K}_3\text{SnBi}$  in flüssigem Ammoniak bei  $233\text{ K}$  gemessen. Für  $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{Bi}$  treten, vermutlich aufgrund des hohen Zinngehaltes, nur wenige Unterschiede zu  $\text{KSnBi}/[18]\text{Krone-6}$  auf. Hier liegt das Signal des  $[\text{Sn}_3\text{Bi}]^{3-}$  bei ca.  $-1648\text{ ppm}$  ( $^1J = 1588\text{ Hz}$ ) und das Signal des  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$  bei  $-1739\text{ ppm}$  ( $^1J = 1742\text{ Hz}$ ). Für die beiden Phasen  $\text{K}_2\text{SnBi}_3$  bzw.  $\text{K}_3\text{SnBi}$  ist jeweils nur ein einziges schlecht aufgelöstes Signal bei ca.  $-1753\text{ ppm}$  ( $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ ) bzw.  $-1654\text{ ppm}$  ( $[\text{Sn}_3\text{Bi}]^{3-}$ ) detektierbar. Im Fall von  $\text{K}_2\text{SnBi}_3$  kann übereinstimmend mit der NMR-spektroskopischen Detektion des  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ -Ions die Verbindung  $[\text{K}@[18]\text{Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 2\text{NH}_3$  (siehe dazu Kapitel 6.21) kristallisiert werden. Das Auftreten des Signals des  $[\text{Sn}_3\text{Bi}]^{3-}$ -Ions der  $\text{K}_3\text{SnBi}$ -Probe passt ebenfalls ins Bild, da der hohe Kaliumüberschuss höherreduzierte Spezies begünstigt, während der Bismutüberschuss der  $\text{K}_2\text{SnBi}_3$ -Phase zur Bildung der bismutreicheren Tetrahydranidspezies führt. Zusätzliche Hinweise auf das gleichzeitige Vorliegen beider Anionen in Lösung geben die massenspektroskopischen Untersuchungen (Kapitel 5.4) und eine Kristallstruktur (Kapitel 6.16) dieser Arbeit, in der das  $[\text{Sn}_3\text{Bi}]^{3-}$  vermutlich in Superposition mit dem  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$  auftritt.

Etwas widersprüchlich sind die Ergebnisse von Wilson et al. und Dehnen et al., welche

das Signal des  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ -Anions bei  $-1674$  ppm [129] und bei  $-1650$  ppm [68] detektieren. Diese liegen in einem engen Bereich um das Signal, welches hier dem  $[\text{Sn}_3\text{Bi}]^{3-}$  zugeordnet wurde. Die etwas stärkere Abweichung des von Wilson et al. gefundenen Wertes ist auf die Verwendung von Li bzw. Na als Gegenion zurückzuführen. In beiden Fällen sprechen die Hochfeldverschiebungen und im Falle der von Wilson et al. detektierten Signale auch die großen Kopplungskonstanten allgemein für ein Substitutionsprodukt des Tetrastannids. Es wäre jedoch möglich, dass tatsächlich das  $[\text{Sn}_3\text{Bi}]^{3-}$ -Anion detektiert wurde. Die Ergebnisse von Wilson et al. aus dem Jahr 1986 basieren lediglich auf der Auswertung der Signalhöhen, nicht jedoch auf den durch die Signale eingeschlossenen Flächen. Die Halbwertsbreite der Signale wurde dementsprechend nicht berücksichtigt. Eine Simulation der Signale war zum damaligen Zeitpunkt noch nicht möglich. Die gefundenen Kopplungskonstanten mit  $^1J = 1606$  Hz für Li und  $^1J = 1638$  Hz für Na als Gegenion stimmen tendenziell etwas besser mit dem hier gefundenen Wert von  $^1J = 1612$  Hz für das Signal bei  $-1654$  ppm überein. Jedoch ist die Differenz zur Kopplungskonstante des Signals bei  $-1761$  ppm mit  $^1J = 1593$  Hz zu klein und die Messbedingungen zu unterschiedlich, um auf dieser Grundlage eine eindeutige Zuordnung treffen zu können. Am Arbeitskreis Dehnen wurden Einkristalle der Verbindung  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot$  in Ethylendiamin aufgelöst und die erhaltene Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. Das erhaltene Signal war jedoch von sehr geringer Intensität, weshalb keine  $^{117}\text{Sn}$ -Satelliten detektiert werden konnten [139]. Durch Umwandlungsprozesse könnte aus dem eingesetzten  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$  unter anderem das  $[\text{Sn}_3\text{Bi}]^{3-}$ -Anion entstanden sein, welches aufgrund seiner höheren Anzahl an Zinnatomen leichter detektiert werden kann als das  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ .

Weiterhin kann in allen Spektren der Festkörperphase  $\text{KSnBi}$  (mit und ohne Zusatz chelatisierender Reagenzien) ein Signal bei ca.  $-1270$  ppm ( $^1J = 258$  Hz) detektiert werden, dieses entspricht dem bereits gut untersuchten  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Anion [129, 135, 136, 140]. Bei direkter Reduktion mit Kalium wird der übereinstimmende Wert von  $-1270$  ppm ( $^1J = 261$  Hz) gefunden, bei Lösung der Festkörperphase  $\text{Rb}_4\text{Sn}_9$  sind für verschiedene chelatisierende Zusätze Werte zwischen  $-1239$  ppm und  $-1246$  ppm in flüssigem Ammoniak bekannt [136]. Bei dem im Vergleich nur wenig tieffeldverschobenen Signal von ca.  $-1253$  ppm ( $^1J = 640$  Hz) handelt es sich eventuell um das Substitutionsprodukt  $[\text{Sn}_6\text{Bi}_3]^-$  des homoatomaren  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ . Dieses Ion soll laut theoretischen Rechnungen von Castleman et al. in Lösung eine besondere Stabilität aufweisen, in der die strukturelle Flexibilität des Anions aufgehoben ist [134]. Aufgrund seiner geringen Intensität tritt dieses Signal meistens ohne  $^{117}\text{Sn}$ -Satelliten auf. In einer Messung war es jedoch möglich Satelliten zu detektieren, deren Qualität aber für eine eindeutige Zuordnung anhand von

## 5.5 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Simulationen der Isotopenverteilung nicht ausreicht. In Betracht käme ebenso eine Spezies mit fünf Zinnatomen. Im Vergleich mit den massenspektroskopischen Ergebnissen und den aus Einkristallmessungen erhaltenen Daten wäre eine Zuordnung zum  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$  denkbar. Das bei ca.  $-965$  ppm ( $^1J = 699$  Hz) auftretende Signal zeigt  $^{117}\text{Sn}$ -Satelliten die mit einem Aufbau des Anions aus zwei Zinnatomen übereinstimmen. Möglich wären zum Beispiel die Zusammensetzungen der Anionen  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_x]^{y-}$  ( $x = 1, 3, 4$ ), wie sie durch ESI-MS nachgewiesen werden konnten. In der KSnBi-Probe, welche nach ca. einhalb Jahren nochmals bei 233 K vermessen wurde, zeigt sich eine deutliche Abnahme des  $[\text{Sn}_3\text{Bi}]^{3-}$ -Signals bei  $-1654$  ppm, dafür eine Zunahme des Signals bei  $-965$  ppm. Zusätzlich treten zwei Singulett bei  $-1107$  ppm und  $-1205$  ppm auf. Eine Zuordnung ist hier leider nicht möglich. Bei  $-1310$  ppm kann ein sehr intensitätsschwaches Multiplett detektiert werden, bei welchem es sich wahrscheinlich um das Kopplungsmuster des  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Anions handelt. Durch die Hochfeldverschiebung ist anzunehmen, dass hier geringere Wechselwirkungen der Kaliumkationen mit dem Nonastannid stattfinden.

Tabelle 5.2 gibt eine zusammenfassende Übersicht über alle detektierten Signale und die getroffene Zuordnung.

**Tabelle 5.2** – Übersicht über die detektierten  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signale

$\delta$ / ppm	$^1J$ / Hz	Zuordnung
$-1761$	$1593$	$[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$
$-1654$	$1612$	$[\text{Sn}_3\text{Bi}]^{3-}$
$-1310$		vermutlich $[\text{Sn}_9]^{4-}$
$-1270$	$258$	$[\text{Sn}_9]^{4-}$
$-1253$	$640$	vermutlich $[\text{Sn}_6\text{Bi}_3]^-$ / $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$
$-1205$		nicht identifiziertes Singulett
$-1107$		nicht identifiziertes Singulett
$-965$	$699$	Spezies mit zwei Zinnatomen
$-890$		nicht identifiziertes Singulett

## 5.6 Zusammenfassender Überblick

Aus den Ergebnissen der durchgeführten Untersuchungen geht deutlich hervor, dass in den dargestellten Precursorphasen keine oder nur sehr geringe, nicht nachweisbare Mengen an heteroatomaren Zinnbismutiden gebildet wurden. Die kristallinen Hauptprodukte sind ein der Größe des Gegenions entsprechendes Bismutid und elementares Zinn. Die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen haben dabei keinen nachweisbaren Einfluss auf die gebildeten Phasen. Die Raman-spektroskopischen Messungen deuten zusätzlich auf das Vorhandensein von Stannidphasen hin, welche vermutlich vorrangig das  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Ion enthalten.

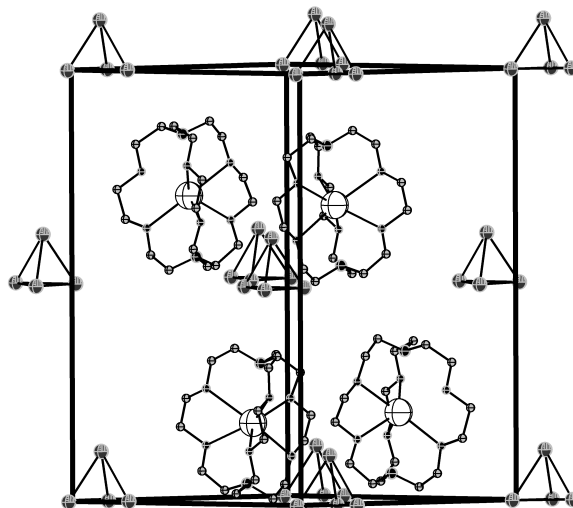
Im Gegensatz dazu können in Lösung eine Vielzahl heteroatomarer Zinnbismutidcluster mittels ESI-MS nachgewiesen werden. Die Bildung in Lösung scheint dabei weitestgehend unabhängig vom gewählten Gegenion. Durch NMR-Charakterisierungen konnte auch der geringe Einfluss des chelatisierenden Reagenzes auf die gebildeten Spezies nachgewiesen werden. In allen untersuchten  $\text{KSnBi}$ -Proben konnten das  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ - sowie das  $[\text{Sn}_3\text{Bi}]^{3-}$ -Anion bei tiefen Temperaturen detektiert werden. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit bekannten Werten des  $[\text{Sn}_4]^{4-}$ -Anions. Hier werden eine ähnliche chemische Verschiebung und ähnliche Kopplungskonstanten gefunden. Eine sehr gute Übereinstimmung der erhaltenen Signale mit den Isotopensimulationen unterstützt die getroffene Zuordnung.



## 6 Einkristallstrukturanalysen und quantenchemische Rechnungen an erhaltenen Zinnbismutid-Verbindungen

### 6.1 Einleitung

Das wohl bekannteste Zinnbismutid  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$  war eines der ersten heteroatomaren Zintlionen, die mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Das Anion wurde 1982 von Corbett et al. in der Verbindung  $[\text{K}@2.2.2]\text{crypt}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot \text{en}$  erhalten [62]. Abbildung 6.1 zeigt einen Ausschnitt der Struktur. Die Synthese gelang sowohl durch Extraktion des Phasengemisches  $\text{KSn}_2/\text{K}_3\text{Bi}_2$  als auch der ternären Phase  $\text{KSnBi}$  mit Ethylendiamin in Anwesenheit des Chelatliganden  $[2.2.2]\text{crypt}$ . Innerhalb

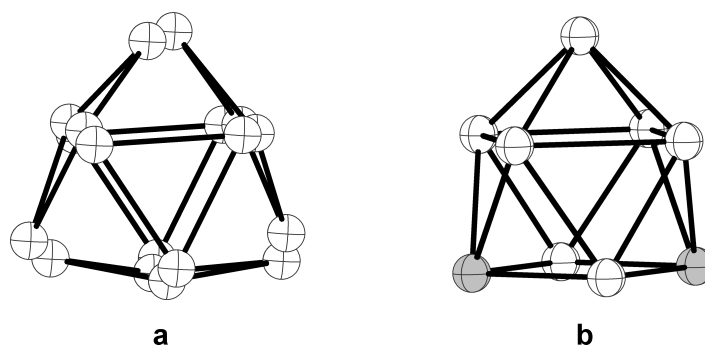


**Abbildung 6.1** – Ausschnitt aus der Struktur von  $[\text{K}@2.2.2]\text{crypt}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot \text{en}$ ; Atome isotrop, Lösemittelmoleküle nicht dargestellt

der Kristallstruktur tritt eine Besetzungsfehlordnung des  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ -Anions auf, welche auf das Fehlen von Kation-Anion-Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Die Verbindung

## 6.1 Einleitung

wurde in den letzten Jahren in der Arbeitsgruppe Dehnen reproduziert und dient als Basis für die Umsetzung mit verschiedensten Übergangmetallkomplexen. Im Zuge dieser Arbeiten konnte als weiteres Reaktionsprodukt das  $[\text{Sn}_7\text{Bi}_2]^{2-}$ -Ion in der Verbindung  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2[\text{Sn}_7\text{Bi}_2] \cdot \text{en} \cdot \text{tol}$  erhalten werden. Dieses leitet sich formal von der homoatomaren Nonastannidspezies  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  durch die Substitution zweier Zinnatome durch Bismut ab, wodurch die Ladung pro Substitutionsschritt um eins verringert wird. Auch hier tritt in der Kristallstruktur eine Besetzungsfehlordnung auf, so dass nur eine gemittelte Struktur erhalten werden konnte, die keine Aussage über die Lage der Bismutatome innerhalb des Clusters zulässt. Bedingt durch die Symmetrie liegt das  $[\text{Sn}_7\text{Bi}_2]^{2-}$ -Ion in der Kristallstruktur als dreifach überkapptes trigonales Prisma vor. Durchgeführte DFT-Rechnungen weisen aber darauf hin, dass die tatsächliche Minimumsstruktur des Anions ein einfach überkapptes quadratisches Antiprisma ist, in dessen offener Vierecksfläche die zwei Bismutatome an gegenüberliegenden Ecken sitzen. Beide Strukturen sind in Abbildung 6.2 gegenübergestellt. Weiterhin veröffentlichten Dehnen et al.



**Abbildung 6.2** –  $[\text{Sn}_7\text{Bi}_2]^{2-}$ -Anion **a)** aus Kristallstruktur erhaltenes Anion mit Fehlordnung, keine Unterscheidung zwischen Sn- und Bi-Atomen; **b)** Struktur aus DFT-Rechnungen, Sn-Atome weiß, Bi-Atome grau

im Jahr 2011 die Synthese und Einkristallstrukturanalyse von  $[\text{K}@[18]\text{Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]$  [69]. Die Darstellung erfolgte durch Extraktion der Festkörperphase  $\text{KSnBi}$  in geschmolzenem Kronenether und anschließender Extraktion mit Ethylendiamin. Der Einsatz von [18]Krone-6 ermöglicht, im Gegensatz zu [2.2.2]crypt, Kation-Anion-Kontakte welche gegebenenfalls eine Besetzungsfehlordnung des Anions verhindern können. Bedingt durch die hohe Raumgruppensymmetrie ( $F23$ ) kann aber auch in diesem Fall nicht zwischen den einzelnen Tetrahedranpositionen unterschieden werden.



## 6.2 [Cs@[18]Krone-6]<sub>4</sub>[Sn<sub>4</sub>Bi<sub>4</sub>] · 12 NH<sub>3</sub> (1)

### 6.2.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung [Cs@[18]Krone-6]<sub>4</sub>[Sn<sub>4</sub>Bi<sub>4</sub>] · 12 NH<sub>3</sub> konnte zum einen reproduzierbar durch Extraktion der Festkörperphase CsSnBi, zum anderen durch direkte Reduktion der Elemente dargestellt werden. Für letztere Synthesevariante wurden elementares Cäsium und ein großer Überschuss Kronenether im Schlenkkolben vorgelegt und der Kronenether bei ca. 50 °C aufgeschmolzen. Als die blaue Farbe der Elektridlösung zu sehen war wurden Zinn und Bismut im Argongegenstrom zugegeben und das Gemisch für 1 h gerührt. Im Anschluss wurde unter Rühren über Nacht mit Ethylendiamin extrahiert. Die gelblich braune Lösung wurde vom Überstand abfiltriert, das Ethylendiamin im Vakuum entfernt und zur Kristallisation Ammoniak einkondensiert. Die genauen Einwaagen sind Tabelle 4.1 zu entnehmen.

Tabelle 6.1 gibt eine Übersicht über die Daten zur Kristallmessung, Strukturlösung und -verfeinerung von [Cs@[18]Krone-6]<sub>4</sub>[Sn<sub>4</sub>Bi<sub>4</sub>] · 12 NH<sub>3</sub>. Die Struktur wurde in Raum-

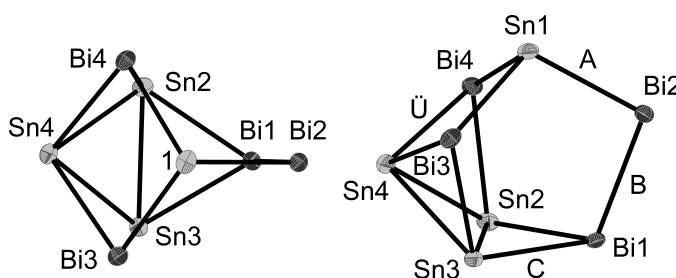
**Tabelle 6.1** – [Cs@[18]Krone-6]<sub>4</sub>[Sn<sub>4</sub>Bi<sub>4</sub>] · 12 NH<sub>3</sub> – Daten der Einkristallstrukturanalyse

<b>Summenformel</b>	C <sub>48</sub> H <sub>168</sub> Bi <sub>4</sub> Cs <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>24</sub> Sn <sub>4</sub>	<b>Temperatur</b>	123(1) K
<i>M<sub>r</sub></i>	3140.25 g·mol <sup>-1</sup>	<b><i>F</i>(000)</b>	2968.0
<b>Kristallgröße</b>	0.21 × 0.19 × 0.09 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	62088
<b>Kristallform</b>	Block	<b>unabhängige Reflexe</b>	19424
<b>Kristallfarbe</b>	schwarz	<b>2θ-Bereich</b>	5.88° – 52.74°
<b>Kristallsystem</b>	triklin	<b>Completeness</b>	99.79 %
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr.2)		–19 ≤ <i>h</i> ≤ 19
<i>μ</i>	9.962 mm <sup>-1</sup>	<b><i>hkl</i>-Bereich</b>	–20 ≤ <i>k</i> ≤ 20
<i>ρ</i>	2.190 g·cm <sup>-3</sup>		–27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
<i>a</i>	15.5370(2) Å	<b>H-Atome</b>	constraint
<i>b</i>	16.7319(2) Å	<i>R<sub>int</sub></i>	0.025
<i>c</i>	21.6959(2) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	multiscan
<i>α</i>	72.766(1)°	<i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	0.475, 1.000
<i>β</i>	87.889(1)°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (alle Reflexe)</b>	0.029, 0.057
<i>γ</i>	62.881(1)°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))</b>	0.024, 0.054
<i>V</i>	4762.58(10) Å <sup>3</sup>	<i>S</i>	1.055
<i>Z</i>	2	<b>Parameter/Restraints</b>	870/0
<b>Gerät</b>	SuperNova (Mo)	<i>Δρ<sub>max</sub></i>	2.45 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Strahlung</b>	MoK <sub>α</sub> , $\bar{\lambda}$ = 0.71073 Å	<i>Δρ<sub>min</sub></i>	–1.28 e·Å <sup>-3</sup>

gruppe *P* $\bar{1}$  gelöst und verfeinert, wobei auf die geometrische Konstruktion der Wasserstoffatome freier Ammoniakmoleküle verzichtet wurde.

### 6.2.2 Strukturbeschreibung

Der Aufbau des in der Verbindung  $[Cs@[18]Krone-6]_4[Sn_4Bi_4] \cdot 12NH_3$  enthaltenen und erstmals charakterisierten Anions  $[Sn_4Bi_4]^{4-}$  lässt sich als nortricyclanartiger  $[Sn_3Bi_4]^{6-}$ -Käfig beschreiben, der an einer Fläche formal von einem  $Sn^{2+}$ -Ion überkappt ist. Abbildung 6.3 stellt den Cluster aus verschiedenen Perspektiven dar. Ein vergleichbarer Aufbau ist bereits von den Anionen  $[TlPn_7]^{3-}$  ( $Pn = P, As$ ) bekannt [54]. Das Thalliumatom stellt dabei die überkappende Einheit dar. An apikaler Position des  $[Sn_4Bi_4]^{4-}$ -Anions



**Abbildung 6.3** – links: Darstellung des  $[Sn_4Bi_4]^{4-}$ -Anions von oben, Sn1 aus Platzgründen ohne Elementsymbol nummeriert; rechts: Seitenansicht des  $[Sn_4Bi_4]^{4-}$ -Anions

befindet sich ein Zinnatom, welches über die verbrückenden Bismutatome Bi2–Bi4 mit der basalen Fläche verbunden wird, welche aus zwei Zinn- sowie einem Bismutatome besteht. Ein weiteres Zinnatom überkappt den Cluster derart, dass ein Zinndreieck (Sn2–Sn3–Sn4) sowie eine rautenförmige Fläche (Bi4–Sn1–Bi3–Sn4) entsteht. Der kürzeste Abstand des überkappenden Atoms zur Fläche Bi3–Sn3–Sn2–Bi4 beträgt  $1.8078(3) \text{ \AA}$ . Wird von den Verzerrungen durch die Kristallpackung abgesehen, besitzt der Cluster eine Spiegelebene, die durch die Atome Sn1, Bi2, Bi1 und Sn4 verläuft. Das  $[Sn_4Bi_4]^{4-}$ -Anion hat damit annähernd  $C_s$ -Symmetrie. Die Bindungen innerhalb des Käfigs können zum einen nach den an der Bindung beteiligten Atomen kategorisiert werden. Hier würde man entsprechend der Stellung der Elemente im Periodensystem erwarten  $d(Sn-Sn) < d(Sn-Bi) < d(Bi-Bi)$ . Aus Tabelle 6.2 geht jedoch hervor, dass die homoatomaren Bindung zwischen den Zinnatomen sogar etwas länger als die homoatomare Bismutbindung sind, so dass sich die tatsächliche Reihenfolge der Bindungslängen zu  $d(Sn-Bi) < d(Bi-Bi) < d(Sn-Sn)$  ergibt. Erklärbar ist die Aufweitung der Zinnbindungen durch die in der Dreiecksfläche Sn2–Sn3–Sn4 vorliegende  $3c$ -Bindung. Eine genaue Diskussion der Bindungsverhältnisse erfolgt in Kapitel 6.3. Eine weitere Möglichkeit die Bindungen in Kategorien zu untergliedern bezieht sich – in Anlehnung an die homoatomaren Heptapentelide  $[Pn_7]^{3-}$  ( $Pn = P-Bi$ ) [141] – auf die Lage der Bindung innerhalb des Clusters: Bindungen des apikalen Atoms zu den verbrückenden Atomen (A), Bindungen zwischen den verbrückenden

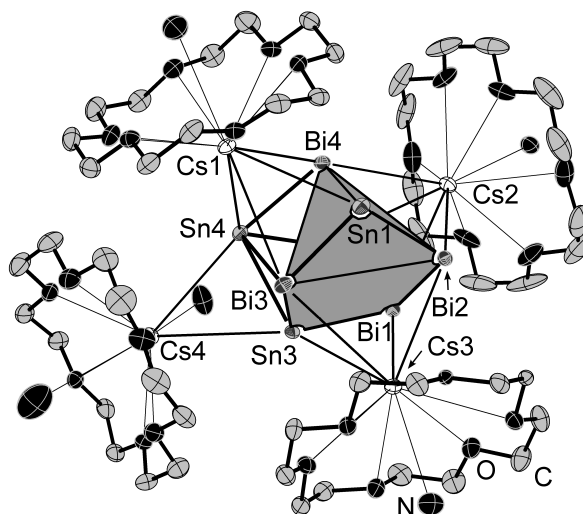
**Tabelle 6.2** – Bindungslängen in  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$

Atom–Atom	Kat.	$d / \text{\AA}$	Atom–Atom	Kat.	$d / \text{\AA}$
Sn2–Sn3	C	3.1354(4)	Sn2–Bi4	B	2.9494(4)
Sn2–Sn4	Ü	3.0570(4)	Sn3–Bi1	C	2.9496(3)
Sn3–Sn4	Ü	3.0895(3)	Sn3–Bi3	B	2.9556(3)
Sn1–Bi2	A	2.8567(4)	Sn4–Bi3	Ü	3.0099(3)
Sn1–Bi3	A	2.9770(3)	Sn4–Bi4	Ü	2.9874(3)
Sn1–Bi4	A	2.9835(3)	Bi1–Bi2	B	3.0303(2)
Sn2–Bi1	C	2.9644(4)			

Atomen und Atomen der basalen Fläche (B), Bindungen innerhalb der basalen Fläche (C) sowie Bindungen zum überkappenden Atom Sn4 (Ü). Die Zuordnung zu den Kategorien sind ebenfalls Tabelle 6.2 zu entnehmen. Als Mittelwerte der einzelnen Kategorien ergeben sich 2.9391 Å für A, 2.9784 Å für B, 3.0165 Å für C und 3.0360 Å für Ü. Im Falle der homoatomaren Heptapentelide verhalten sich die Mittelwerte der Bindungen zu  $B < A < C$ . Für das  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$  dreht sich die Reihenfolge aufgrund der heteroatomaren Bindungen zu  $A < B < C$  um. Die überbrückenden Bindungen sind noch etwas länger als die Bindungen innerhalb des nortricyclanartigen Gerüstteils, dessen Höhe  $h$ , gemessen vom apikalen Atom Sn1 zur basalen Fläche, 4.2252(3) Å beträgt.

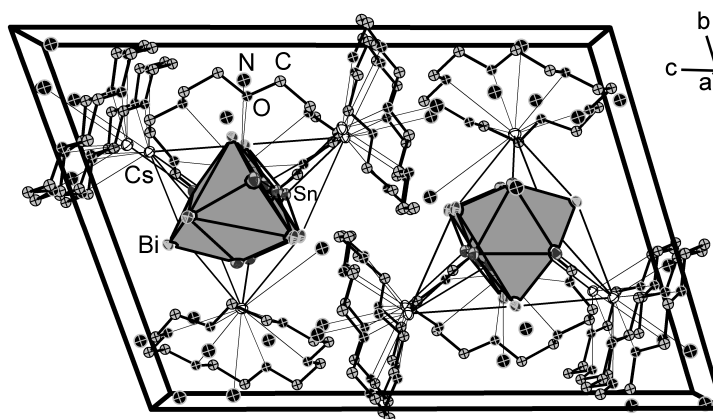
Das Anion koordiniert entsprechend seiner Ladung an vier  $[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]^+$ -Komplexe, wie in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Koordinationen zu Cs2 und Cs3 erfolgen  $\eta^4$ -artig über die offenen Vierecksflächen des nortricyclanartigen Gerüsts. Cs1 überkappt die rautenförmige Fläche Bi4–Sn1–Bi3–Sn4 und Cs4 weist zwei Kontakte zur Käfigkante Sn3–Sn4 auf. Die Cs–Sn/Bi-Abstände liegen im Bereich von 3.9073(3) Å–4.3594 Å. Ein Unterschied zwischen den Abständen zu Sn- bzw. Bi-Atomen kann nicht erkannt werden. Jedes Cäsiumatom wird von einem Kronenethermolekül chelatisiert, wobei durch die Größe des Kations sowie die Wechselwirkung mit dem Anion eine starke Auslenkung aus der Kronenetherebene erfolgt. Der mittlere Cs–O-Abstand errechnet sich zu 3.2075(4) Å, die Auslenkung aus der Kronenetherebene ist mit 1.5040(15) Å für Cs4 am geringsten und für Cs2 mit 1.5979(16) Å am stärksten ausgeprägt. Die Koordinationssphäre der Cäsiumkationen wird durch die Koordination eines Ammoniakmoleküls von der Rückseite des Kronenethers aus vervollständigt. Die Cs–N-Abstände liegen zwischen 3.606(4) Å und 3.987(7) Å. Die Wasserstoffatome dieser Ammoniakmoleküle wurden unter der Annahme einer Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms mit den Cäsium-

## 6.2 $[\text{Cs}@18\text{Krone-6}]_4[\text{Sn}_4\text{Bi}_4] \cdot 12\text{NH}_3$ (1)



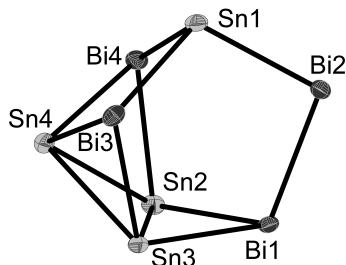
**Abbildung 6.4** – Darstellung der Koordinationsumgebung von  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ ; H-Atome nicht dargestellt

kationen konstruiert. Die aufgeweiteten Cs–N-Abstände lassen aber auch die Vermutung zu, dass die Ammoniakmoleküle unter Umständen mit den H-Atomen auf die Sauerstoffatome des Kronenethers weisen. Der Differenzfourierkarte waren hierfür jedoch keine Hinweise zu entnehmen. Cs4, welches lediglich zwei Cs–Sn-Kontakte aufweist, erfährt eine zusätzliche Koordination durch ein Ammoniakmolekül im Abstand von 3.355(6) Å. Die verbleibenden sieben Ammoniakmoleküle sind als freie Solvensmoleküle in der asymmetrischen Einheit enthalten. Abbildung 6.5 stellt einen Ausschnitt der Struktur mit ungefährender Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse dar.



**Abbildung 6.5** – Ausschnitt aus der Struktur von  $[\text{Cs}@18\text{Krone-6}]_4[\text{Sn}_4\text{Bi}_4] \cdot 12\text{NH}_3$  mit Blickrichtung in etwa entlang der kristallographischen *a*-Achse; H-Atome nicht und Leichtatome isotrop dargestellt

### 6.3 Quantenchemische Rechnungen an $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$



Zu Beginn der Rechnungen erfolgte eine Geometrieoptimierung des  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ -Anions. Tabelle 6.3 stellt die aus der Kristallstruktur erhaltenen mit den optimierten Bindungslängen gegenüber. Hierbei sind zwei Trends zu erkennen. Zum einen sind die optimierten

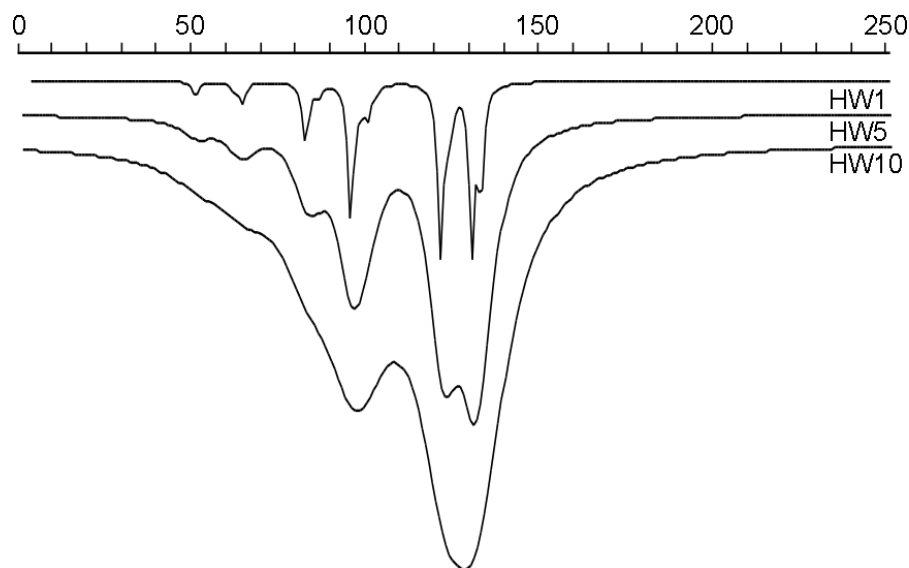
**Tabelle 6.3** – Vergleich experimenteller und geometrieoptimierter Bindungslängen in  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$

	$d_{exp} / \text{\AA}$	$d_{opt} / \text{\AA}$	$\Delta$		$d_{exp} / \text{\AA}$	$d_{opt} / \text{\AA}$	$\Delta$
<b>Sn2–Sn3</b>	3.135	3.258	3.9 %	<b>Sn2–Bi4</b>	2.949	2.962	0.4 %
<b>Sn2–Sn4</b>	3.057	3.165	3.5 %	<b>Sn3–Bi1</b>	2.950	2.998	1.6 %
<b>Sn3–Sn4</b>	3.090	3.168	2.5 %	<b>Sn3–Bi3</b>	2.960	2.963	0.1 %
<b>Sn1–Bi2</b>	2.857	2.901	1.5 %	<b>Sn4–Bi3</b>	3.010	3.052	1.4 %
<b>Sn1–Bi3</b>	2.977	3.029	1.7 %	<b>Sn4–Bi4</b>	2.987	3.052	2.2 %
<b>Sn1–Bi4</b>	2.984	3.028	1.5 %	<b>Bi1–Bi2</b>	3.030	3.022	0.3 %
<b>Sn2–Bi1</b>	2.964	2.997	1.1 %				

$$\Delta = \left| \frac{d_{opt} - d_{exp}}{d_{exp}} \right| \cdot 100$$

Bindungslängen mit Ausnahme der Bi1–Bi2-Bindung leicht aufgeweitet, wobei sich dieser Effekt besonders stark bei den homoatomaren Zinnbindungen bemerkbar macht. Zum anderen treten häufig Paare fast identischer Bindungslängen auf, was die bereits in Abschnitt 6.2.2 beschriebene  $C_s$ -Symmetrie des Anions bestätigt. Beide Effekte sind auf die Vernachlässigung der Kristallpackung zurückzuführen. Die besondere Auswirkung auf die Sn–Sn-Bindungen ist der dort vorhandenen 3c-Bindung geschuldet. Diese Bindung weist geringere Kräfte entlang der Sn–Sn-Achsen auf, so dass Gegenioneneffekte stärker ausgeprägt sind. Berechnungen der IR-Schwingungen zeigen, dass es sich bei der optimierten Struktur um die Minimumsstruktur handelt, da keine negativen Schwingungen auftreten. Das berechnete Spektrum mit verschiedenen Halbwertsbreiten (HW) zeigt IR-Spektrum 1. Die vier intensivsten Schwingungen liegen bei  $121.01 \text{ cm}^{-1}$ ,  $123.49 \text{ cm}^{-1}$ ,  $129.87 \text{ cm}^{-1}$

### 6.3 Quantenchemische Rechnungen an $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$



**IR-Spektrum 1** – Berechnetes IR-Spektrum von  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$

und  $132.60\text{ cm}^{-1}$ . Es ist jedoch davon auszugehen, dass nur ein bis zwei Banden in einem experimentellen Spektrum zu erkennen sind, wie es für HW10 dargestellt ist. Alle Schwingungen sind auch Raman-aktiv, unterscheiden sich aber in den Intensitäten.

Die Bindungssituation innerhalb des  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ -Anions lässt sich weder klassisch mit Hilfe von Lewis-Formeln noch über die Wade-Mingos-Regeln erklären. Eine Möglichkeit ist die formale Beschreibung als elektronenpräziser  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_4]^{6-}$ -Käfig, der von einem  $\text{Sn}^{2+}$ -Ion überkappt wird. Eine derart radikale Ladungstrennung innerhalb des Anions kann im Realfall jedoch nicht angenommen werden. Eine weitere Möglichkeit den Aufbau des  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ -Clusters zu verstehen, nimmt das  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ -Anion als Ausgangspunkt und wird in Kapitel 6.7 diskutiert. Verteilt man die Ladungen des Anions auf die einzelnen Atome gemäß dem Zintl-Klemm-Busmann-Konzept, so trägt das dreifach gebundene Zinnatom Sn1 sowie das zweifach gebundene Bismutatatom Bi2 formal je eine negative Ladung. Die verbleibenden zwei negativen Ladungen müssen zwischen den Zinnatomen Sn2–Sn4 aufgeteilt werden. Betrachtet man die Ladungsverteilung anhand verschiedener Populationsanalysen (siehe dazu Tabelle 6.4) fällt auf, dass Sn1 zumeist die geringste Ladung innerhalb des Anions trägt. Bedingt wird dies durch die ausschließliche Nachbarschaft zu Bismutatomen, die eine höhere Elektronegativität wie das Zinn aufweisen. Die höchste Ladung befindet sich auf Bi2 und stimmt in etwa mit der formalen einfach negativen Ladung überein. Bi3 und Bi4 zeigen tendenziell eine höher negative Ladung als

**Tabelle 6.4** – Gegenüberstellung verschiedener Populationsanalysen für  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$

	HF			DFT		
	Mulliken	NPA	Paboon	Mulliken	NPA	Paboon
Bi1	−0.48000	−0.52150	−0.3336	−0.46077	−0.48585	−0.3619
Bi2	−1.00584	−1.01786	−0.9841	−0.96706	−0.96907	−0.9512
Bi3	−0.69433	−0.76982	−0.4999	−0.67470	−0.72501	−0.5583
Bi4	−0.69452	−0.76993	−0.5000	−0.67812	−0.72554	−0.5610
Sn1	−0.20912	−0.15737	−0.4180	−0.25270	−0.22030	−0.3801
Sn2	−0.31152	−0.28046	−0.4360	−0.33305	−0.31867	−0.4207
Sn3	−0.31141	−0.28047	−0.4358	−0.33234	−0.31792	−0.4201
Sn4	−0.29328	−0.20259	−0.3925	−0.30126	−0.23765	−0.3466

Bi1, da für diese beiden Atome ausschließlich Kontakte zu den elektropositiveren Zinnatomen auftreten, wohingegen Bi1 an der homoatomaren Bismutbindung beteiligt ist. Im Vergleich der Zinnatome Sn2–Sn4 weist das überkappende Sn4 die geringste Ladung auf. Generell stimmen die absoluten Ergebnisse der Populationsanalysen für Mulliken und NPA sowohl in der HF- als auch der DFT-Rechnung sehr gut überein. Etwas abweichend sind die absoluten Ergebnisse der Paboon-Rechnungen, die generell eine gleichmäßigere Verteilung der Ladungen über das Anion vorhersagen. Die Abweichungen sind dadurch bedingt, dass die Paboon-Methode verstärkt Mehrzentrenbindungsanteile in die Berechnung der Ladungsverteilung mit aufnimmt. Die relativen Verhältnisse stimmen jedoch mit den anderen Methoden überein.

Um eine Aussage über die räumliche Verteilung der Elektronen treffen zu können wurden die Molekülorbitale sowie weiterführend die lokalisierten Molekülorbitale (LMOs) berechnet. Abbildung 6.6 zeigt die einzelnen Valenzmolekülorbitale und deren zugehörige Energien. Die Orbitale »f« und »p« erstrecken sich über das gesamte Zindreieck und weisen daher schon auf das Vorhandensein einer 3c-Bindung hin. Beiträge zu 2c-Bindungen können aus den Orbitalen »g«, »h«, »i«, »j«, »k«, »l« und »s« abgeleitet werden. Das HOMO-LUMO-Gap ergibt sich zu 2.487 eV. Mit Hilfe der Boys-Lokalisation können aus den Molekülorbitalen die LMOs errechnet werden, die mit klassischen Valenzstrichformeln vergleichbar sind. Abbildung 6.7 zeigt eine Übersicht über die erhaltenen LMOs. In Abbildung 6.7a sind die Orbitale, welche freien Elektronenpaaren entsprechen, dargestellt. Mit Ausnahme von Bi2, welches aufgrund seiner Zweibindigkeit erwartungsgemäß zwei freie Elektronenpaare aufweist, besitzt jedes Atom ein freies Elektronenpaar.

### 6.3 Quantenchemische Rechnungen an $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$

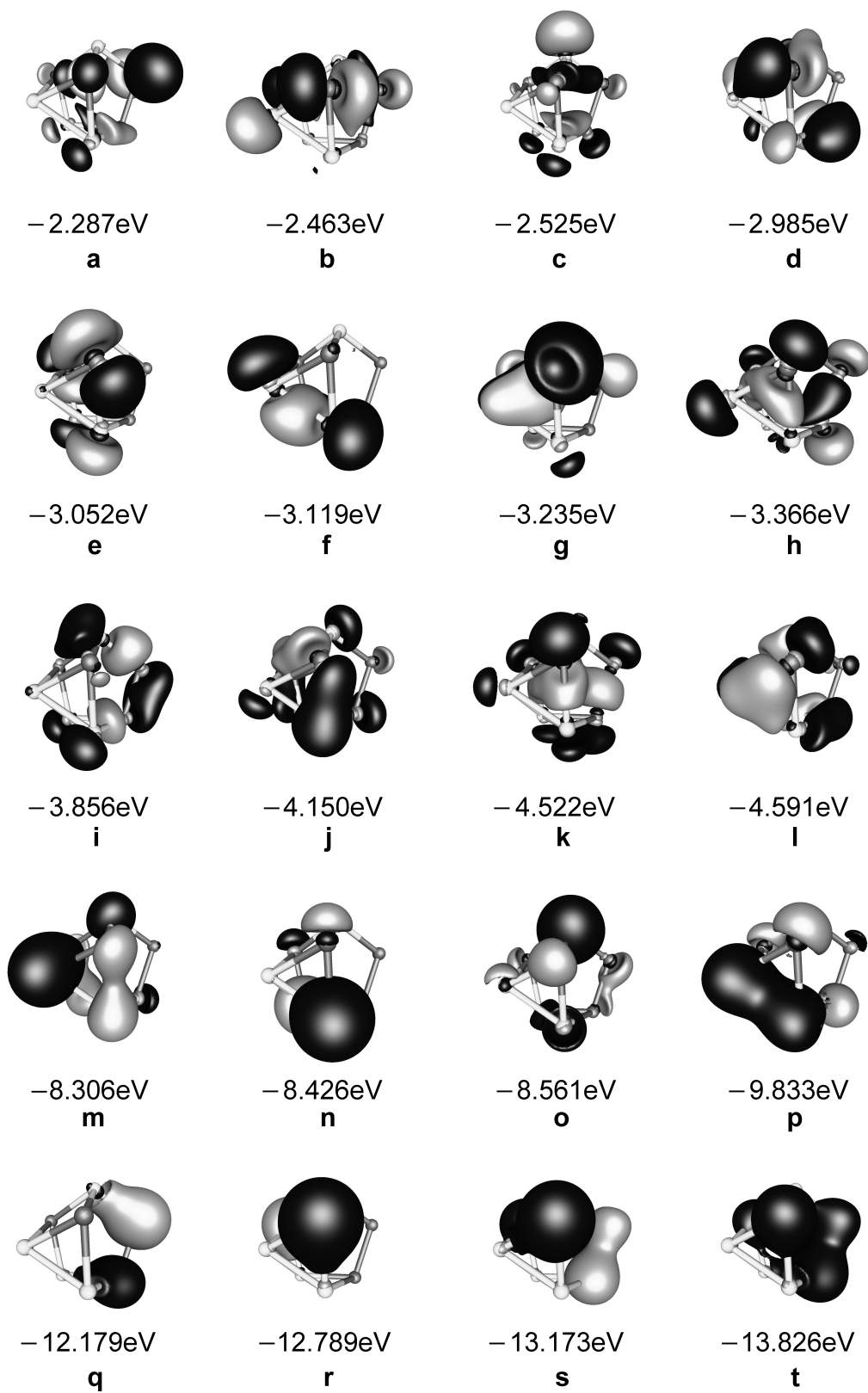


Abbildung 6.6 – Valenzmolekülorbitale von  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$



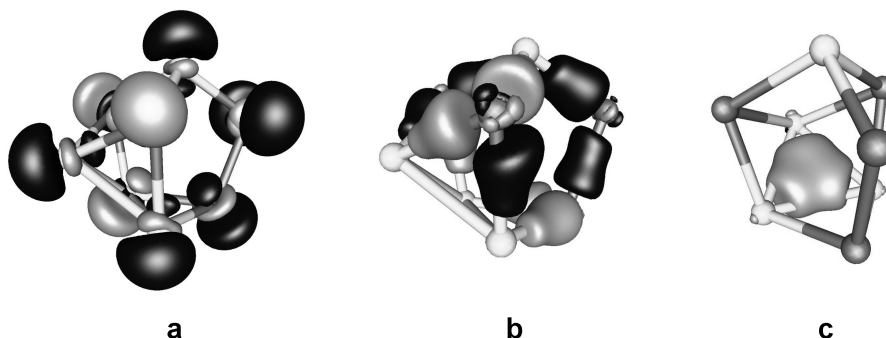
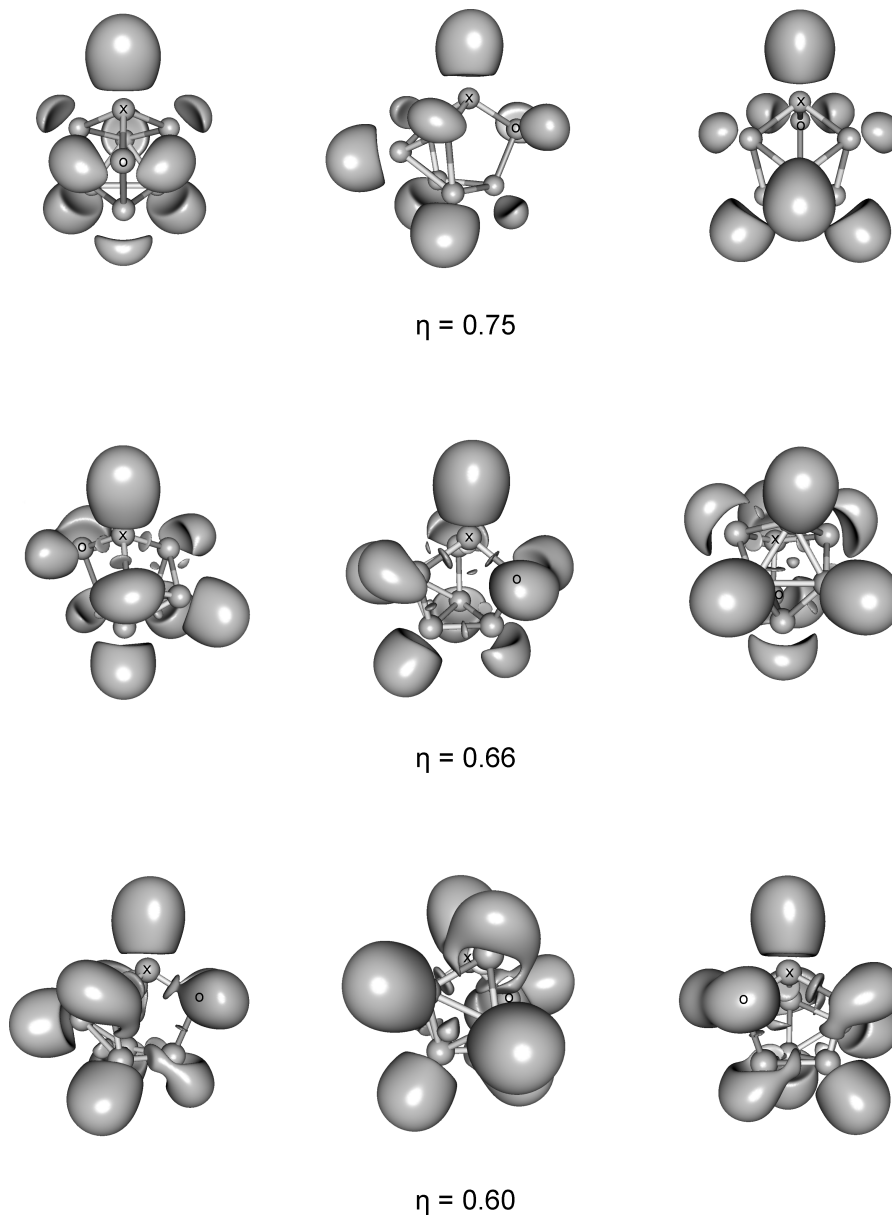


Abbildung 6.7 – LMOs von  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$

In Abbildung 6.7b sind die Orbitale der Zweizentrenbindungen zusammengefasst. Diese befinden sich auf allen Sn–Bi-Achsen sowie zwischen Bi1 und Bi2. Klar hervor tritt der Unterschied zwischen der homoatomaren Bismutbindung und den heteroatomaren Sn–Bi-Bindungen. Das Orbital zwischen Bi1 und Bi2 ist nahezu zylindrisch, während sich die Orbitale der heteroatomaren Bindungen stets in Richtung des Zinnatoms verjüngen. Dies zeigt deutlich den polaren Charakter der Bindung durch den Elektronegativitätsunterschied der an der Bindung beteiligten Atome. Abbildung 6.7c stellt das Orbital der Dreizentrenbindung dar. Dieses liegt symmetrisch innerhalb des Zinndreiecks Sn2–Sn3–Sn4 und weist keine bevorzugte Richtung bzw. Verzerrung zu einem der drei Zinnatome auf.

Um weiterführend die (De-)Lokalisierung und damit die Beweglichkeit der Elektronen innerhalb des Käfigs beschreiben zu können, wurde die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) berechnet. Diese ist in Abbildung 6.8 aus verschiedenen Perspektiven und mit unterschiedlichen Isoflächenwerten  $\eta$  dargestellt. In Übereinstimmung mit den LMOs befindet sich ein trisynaptisches Bassin in der Mitte des Zinndreiecks, je ein disynaptisches Bassin auf den Sn–Bi- und Bi–Bi-Bindungen, zwei monosynaptische Bassins an Bi2 und an jedem verbleibenden Atom ein monosynaptisches Bassin. Die auftretenden Kernbassins werden von der Betrachtung ausgeschlossen. Auffällig ist ein deutlicher Unterschied der Isoflächenform der monosynaptischen Bassins an Zinn- bzw. Bismutatomen. An den Zinnatomen treten eher kugelförmige, weit in den Raum ragende monosynaptische Bassins auf, während die monosynaptischen Bassins der Bismutatome Bi1, Bi3 und Bi4 bei gleichem  $\eta$ -Wert deutlich kleiner und flacher sind. Der Unterschied wird auch am Integral über die Elektronendichte innerhalb der Bassins sichtbar. In den monosynaptischen Bassins der Zinnatome befinden sich  $2.18\text{ e}^-$ – $2.27\text{ e}^-$  ( $\sigma^2 = 1.19$ – $1.31$ ;  $\sigma_R^2 = 57\%$ ), also nur etwas mehr Elektronen als für ein klassisches freies Elektronenpaar erwartet werden wür-

### 6.3 Quantenchemische Rechnungen an $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$



**Abbildung 6.8** – Elektronenlokalisierungsfunktion von  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ ; zur besseren Orientierung wurde die Lage des apikalen Atoms Sn1 mit einem Kreuz und die Lage des Bismutatoms Bi2 mit einem Kreis versehen

## 6 Einkristallstrukturanalysen und quantenchemische Rechnungen an erhaltenen Zinnbismutid-Verbindungen

de, wohingegen das Integral über die monosynaptischen Bassins an den Bismutatomen Bi1, Bi3 und Bi4 deutlich erhöhte Werte zwischen  $2.85\text{ e}^-$  und  $3.05\text{ e}^-$  ( $\sigma^2 = 1.75\text{--}1.84$ ;  $\sigma_R^2 = 61\%$ ) liefert. Die zwei monosynaptischen Bassins an Bi2 stellen in Form und Größe eine Mischung der beiden vorgenannten Formen dar. Die Populationen liegen mit  $2.31\text{ e}^-$  und  $2.34\text{ e}^-$  ( $\sigma^2 = 1.38$ ;  $\sigma_R^2 = 59\%$ ) ebenfalls zwischen den beiden Bereichen, sind aber den Werten für die Zinnatome deutlich näher. Auch für die disynaptischen Bassins lassen sich zwei Arten unterscheiden. Zum einen treten disynaptische Bassins auf, die auf der Kerverbindungsachse liegen. Dies ist der Fall für die Bassins die zwischen dem apikalen Zinnatom Sn1 und den angrenzenden Bismutatomen liegen sowie für das Bassin der homoatomaren Bismutbindung. Die Integrale über die disynaptischen Bassins um Sn1 liegen zwischen  $1.65\text{ e}^-$ – $1.73\text{ e}^-$  ( $\sigma^2 = 1.11\text{--}1.15$ ;  $\sigma_R^2 = 66\%$ ), für das Bassin zwischen Bi1 und Bi2 ergibt sich ein deutlich niedrigerer Wert von  $1.42\text{ e}^-$  ( $\sigma^2 = 1.00$ ;  $\sigma_R^2 = 70\%$ ). Auffällig hierbei ist auch, dass die Lokalisationsdomäne des letzteren Bassins erst bei etwas tieferen  $\eta$ -Werten sichtbar wird, als die für alle anderen disynaptischen Bassins. Im Gegensatz dazu liegen die verbleibenden sechs disynaptischen Bassins alle deutlich neben der Kernverbindungsachse, was auf eine hohe Spannung innerhalb des Käfigs und gekrümmte Bindungen hinweist. Die Isoflächen dieser Bassins verwachsen bei  $\eta$ -Werten um 0.63 mit den Lokalisationsdomänen der monosynaptischen Bassins der Bismutatome. Die Integralwerte liegen hier im Bereich von  $1.45\text{ e}^-$ – $1.65\text{ e}^-$  ( $\sigma^2 = 1.03\text{--}1.13$ ;  $\sigma_R^2 = 70\%$ ). Das trisynaptische Bassin liegt zentriert in der Zinndreiecksfläche, ragt jedoch aus der Ebene deutlich heraus, was als weiterer Hinweis auf die Käfigspannung gewertet werden kann. Die Population beträgt  $1.53\text{ e}^-$  ( $\sigma^2 = 1.08$ ;  $\sigma_R^2 = 70\%$ ). Im Gesamtüberblick zeigt sich damit eine Verschiebung der Elektronen aus den Bindungen in die, an der Außenseite des Anions befindlichen, monosynaptischen Bassins, wobei die deutlich höhere Population der monosynaptischen Bismutbassins der höheren Elektronegativität geschuldet ist. Die Delokalisationsindizes weisen darauf hin, dass mit Ausnahme der Kernbassins die Fluktuation hauptsächlich zwischen den Bindungsbassins und den jeweils angrenzenden monosynaptischen Bassins stattfindet. Für Fluktuationen in weiter entfernte Bassins (z.B. Bassins angrenzender Bindungen) sind die Delokalisationsindizes immer noch verschieden von null, aber deutlich niedriger. Da aus der Literatur weder Vergleichswerte noch ein aromatisches Sn-Bi-Anion bekannt sind, können über die Bedeutung der Delokalisationsindizes nur Vermutungen angestellt werden. Durch den deutlichen Sprung innerhalb der Delokalisationsindizes ist anzunehmen, dass kein sich über den gesamten Käfig erstreckendes sphärisch delokalisiertes System vorliegt, wie man es für planare aromatische Verbindungen der schwereren Elemente kennt [142]. Jedoch ist von einer

### 6.3 Quantenchemische Rechnungen an $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$

nicht zu vernachlässigenden Beweglichkeit der Elektronen in den räumlich naheliegenden Bassins auszugehen.

## 6.4 [Rb@[2.2.2]crypt]<sub>3</sub>[Sn<sub>3</sub>Bi<sub>5</sub>] · 8.87 NH<sub>3</sub> (2)

### 6.4.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung [Rb@[2.2.2]crypt]<sub>3</sub>[Sn<sub>3</sub>Bi<sub>5</sub>] · 8.87 NH<sub>3</sub> konnte aus der Extraktion von RbSnBi mit flüssigem Ammoniak in Anwesenheit von [2.2.2]crypt in Form schwarzer Kristalle gewonnen werden. Tabelle 4.1 sind die genauen Einwaagen zu entnehmen.

Tabelle 6.5 enthält die Daten zu Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung von [Rb@[2.2.2]crypt]<sub>3</sub>[Sn<sub>3</sub>Bi<sub>5</sub>] · 8.87 NH<sub>3</sub>. Das in der Struktur enthaltene [Sn<sub>3</sub>Bi<sub>5</sub>]<sup>3-</sup>-Anion

**Tabelle 6.5** – [Rb@[2.2.2]crypt]<sub>3</sub>[Sn<sub>3</sub>Bi<sub>5</sub>] · 8.87 NH<sub>3</sub> – Daten der Einkristallstrukturanalyse

<b>Summenformel</b>	C <sub>54</sub> H <sub>134.7</sub> Bi <sub>5</sub> N <sub>14.87</sub> O <sub>18</sub> Rb <sub>3</sub> Sn <sub>3</sub>	<b>Temperatur</b>	123(1) K
<i>M<sub>r</sub></i>	2937.95 g·mol <sup>-1</sup>	<b><i>F</i>(000)</b>	2766.0
<b>Kristallgröße</b>	0.2×0.1×0.1 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	71547
<b>Kristallform</b>	Block	<b>unabhängige Reflexe</b>	18665
<b>Kristallfarbe</b>	schwarz	<b>2θ-Bereich</b>	6.78°–52.63°
<b>Kristallsystem</b>	triklin	<b>Completeness</b>	99.77 %
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr.2)	<b><i>hkl</i>-Bereich</b>	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 –20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 –30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
<i>μ</i>	12.020 mm <sup>-1</sup>	<b>H-Atome</b>	constraint
<i>ρ</i>	2.131 g·cm <sup>-3</sup>	<i>R<sub>int</sub></i>	0.034
<i>a</i>	12.8297(1) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	multiscan
<i>b</i>	16.4868(2) Å	<i>T<sub>min</sub>, T<sub>max</sub></i>	0.606, 1.000
<i>c</i>	24.4432(3) Å	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (alle Reflexe)</b>	0.038, 0.081
<i>α</i>	92.999(1)°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))</b>	0.031, 0.077
<i>β</i>	104.564(1)°	<i>S</i>	1.018
<i>γ</i>	111.947(1)°	<b>Parameter/Restraints</b>	925/0
<i>V</i>	4579.41(9) Å <sup>3</sup>	<i>Δρ<sub>max</sub></i>	3.25 e·Å <sup>-3</sup>
<i>Z</i>	2	<i>Δρ<sub>min</sub></i>	–2.43 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Gerät</b>	SuperNova (Mo)		
<b>Strahlung</b>	MoK <sub>α</sub> , $\bar{\lambda}$ = 0.71073 Å		

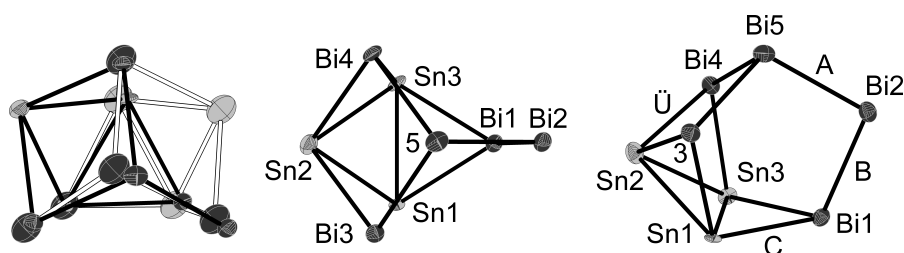
ist mit einem Verhältnis von 86.52(11) % : 13.48(11) % lagefehlgeordnet. Die beiden Positionen wurden mittels einer freien Variablen verknüpft. Für die Verfeinerung der geringer besetzten Komponente musste mit EADP-Constraints gearbeitet werden. Ebenfalls mit in die freie Variable aufgenommen ist ein Ammoniakmolekül, welches aus sterischen Gründen die selbe Besetzung wie die Hauptkomponente tragen muss. Auffallend sind zwei etwas oblate Zinnellipsoide in der basalen Fläche des Anions. Vermutet wurde eine Mischbesetzung mit dem ähnlich gebauten [Bi<sub>7</sub>]<sup>3-</sup>-Ion, diese konnte jedoch durch eine entsprechende Verfeinerung nicht bestätigt werden, so dass der Effekt allein auf die vorhandene Lagefehlordnung zurückgeführt wird. Ein Ammoniakmolekül ordnet über zwei

#### 6.4 [Rb@[2.2.2]crypt]<sub>3</sub>[Sn<sub>3</sub>Bi<sub>5</sub>] · 8.87 NH<sub>3</sub> (2)

Positionen fehl, die Besetzungsfaktoren wurden über eine eigene freie Variable verfeinert und ergaben sich zu 80.52(4) % und 19.48(4) %. Auf die geometrische Konstruktion der Wasserstoffatome freier Ammoniakmoleküle wurde verzichtet, da sich keine Hinweise auf deren Lage aus der Differenzfourierkarte entnehmen ließen.

### 6.4.2 Strukturbeschreibung

Das bisher unbekannte [Sn<sub>3</sub>Bi<sub>5</sub>]<sup>3−</sup>-Anion leitet sich von dem in Kapitel 6.2.2 beschriebenen Anion [Sn<sub>4</sub>Bi<sub>4</sub>]<sup>4−</sup> durch die Substitution des apikalen Zinnatoms durch ein Bismutatatom ab. Das an dieser Stelle dreifach gebundene Bismutatatom trägt keine Ladung mehr, so dass sich die Gesamtladung des Anions auf −3 reduziert. Durch die Substitution bleibt die annähernde *C<sub>s</sub>*-Symmetrie erhalten. Im Gegensatz zum Tetrazinn-tetrabismutid erfährt das [Sn<sub>3</sub>Bi<sub>5</sub>]<sup>3−</sup> jedoch, durch die Verwendung von [2.2.2]crypt als chelatisierendem Reagenz, keine Kation-Anion-Kontakte und ordnet daher fehl. Die Lagefehlordnung besteht in einer Rotation des Käfigs um ca. 120°, wie in Abbildung 6.9 links dargestellt. Das nortricyclanartige Gerüst der beiden Komponenten ist dabei fast deckungsgleich, daher wird die Fehlordnung durch die unterschiedliche Position des überlappenden Sn2-Atoms am deutlichsten. Abbildung 6.9 zeigt mittig und rechts die mit



**Abbildung 6.9** – **links:** Fehlordnung des [Sn<sub>3</sub>Bi<sub>5</sub>]<sup>3−</sup>-Käfigs durch Rotation um 120°; **mittig:** Darstellung des [Sn<sub>3</sub>Bi<sub>5</sub>]<sup>3−</sup>-Anions von oben, Bi5 ohne Elementsymbol nummeriert; **rechts:** Seitenansicht des [Sn<sub>3</sub>Bi<sub>5</sub>]<sup>3−</sup>-Anions, Bi3 ohne Elementsymbol nummeriert

86.52(11) % besetzte Hauptkomponente aus verschiedenen Perspektiven, auf welche sich auch die weiterführende Strukturbeschreibung und Diskussion bezieht. Tabelle 6.6 gibt einen Überblick über die auftretenden Bindungslängen in [Sn<sub>3</sub>Bi<sub>5</sub>]<sup>3−</sup> und die prozentuale Abweichung der einzelnen Bindungslängen im Vergleich mit dem [Sn<sub>4</sub>Bi<sub>4</sub>]<sup>4−</sup>-Anion. Die homoatomaren Zinnbindungen sind wiederum die längsten auftretenden Bindungen. Auch hier ist die Aufweitung auf eine 3c-Bindung innerhalb des Zinndreiecks zurückzuführen. Die Sn–Bi- und die Bi–Bi-Bindungen liegen im gleichen Längenbereich, wobei der Bi2–Bi5-Abstand mit 2.8967(5) Å leicht verkürzt ist. Trotz der Substitution an apikaler

**Tabelle 6.6** – Bindungslängen in  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$

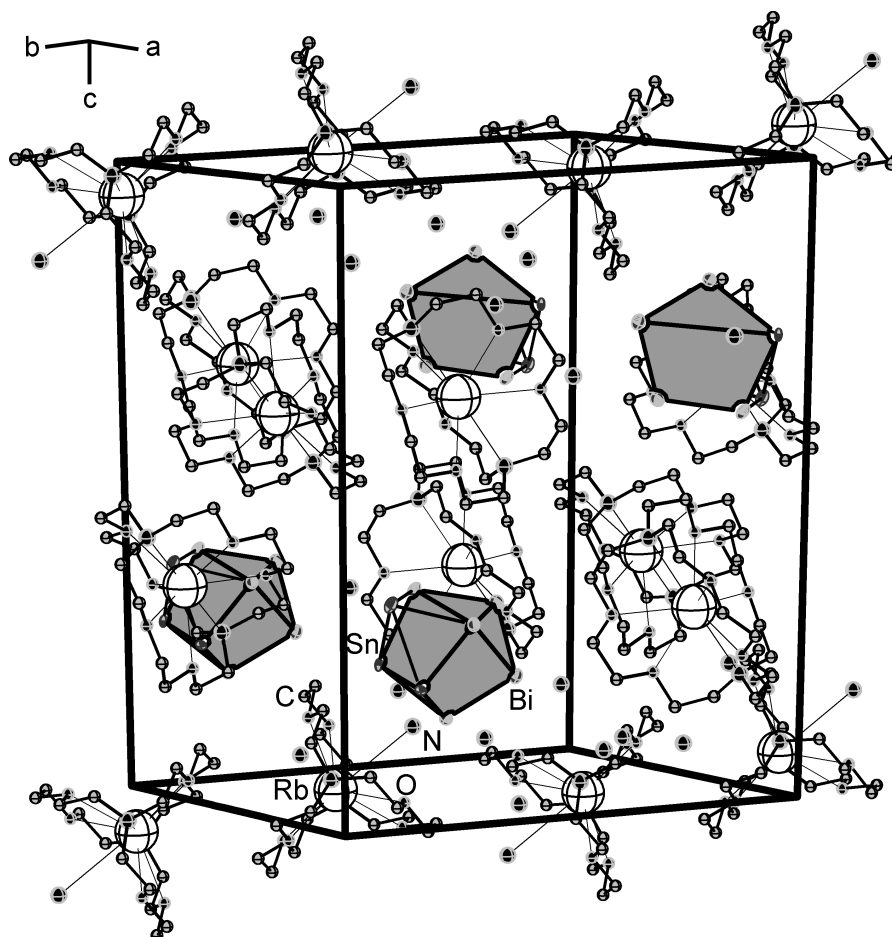
A–A	Kat.	$d / \text{\AA}$	$\Delta$	A–A	Kat.	$d / \text{\AA}$	$\Delta$
Sn1–Sn2	Ü	3.0963(16)	0.2 %	Sn3–Bi1	C	2.9693(11)	0.2 %
Sn1–Sn3	C	3.1445(15)	0.3 %	Sn3–Bi4	B	2.9237(14)	0.9 %
Sn2–Sn3	Ü	3.1197(11)	2.1 %	Bi1–Bi2	B	2.9684(5)	2.0 %
Sn1–Bi1	C	2.9852(15)	1.2 %	Bi2–Bi5	A	2.8967(5)	1.4 %
Sn1–Bi3	B	2.9188(17)	1.2 %	Bi3–Bi5	A	3.0179(6)	1.4 %
Sn2–Bi3	Ü	3.0179(9)	0.3 %	Bi4–Bi5	A	3.0064(7)	0.8 %
Sn2–Bi4	Ü	2.9979(9)	0.4 %				

$$\Delta = \left| \frac{d_1 - d_2}{d_2} \right| \cdot 100$$

Position und damit einhergehender Ladungsreduktion bleiben die einzelnen Bindungslängen relativ konstant. Die größten Abweichungen mit etwa 2% wirken eher zufällig verteilt und können auch auf die Fehlordnung sowie die unterschiedliche Kristallpackung zurückgeführt werden. Jedoch reichen diese Änderungen aus um die für homoatomare Nortricyclankäfige bekannte Reihenfolge der Bindungskategorien  $B < A < C$  wieder herzustellen ( $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ :  $A < B < C$ ). Die Mittelwerte der einzelnen Kategorien ergeben sich zu  $A = 2.9739 \text{\AA}$ ,  $B = 2.9370 \text{\AA}$  und  $C = 3.0330 \text{\AA}$ . Der Mittelwert der überkappenden Bindungen Ü mit  $3.0580 \text{\AA}$  ist noch etwas länger als die Bindungen innerhalb des nortricyclanartigen Teilgerüsts. Das Verhältnis  $B : C : A$  beträgt  $1 : 1.013 : 1.033$ . Damit ist das Verhältnis zwischen B und A im Vergleich zum homoatomaren  $[\text{Bi}_7]^{3-}$ -Käfig mit  $B : C : A = 1 : 1.011 : 1.060$  etwas verkleinert [141]. Die Höhe  $h$  des Clusters gemessen von der apikalen Spitze Bi5 zur basalen Ebene beträgt  $4.1848(6) \text{\AA}$  und ist damit leicht kürzer als im  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$  mit  $4.2252(3) \text{\AA}$ .

Wie bereits erwähnt, treten durch die Chelatisierung der drei zur Ladungsneutralität nötigen Rubidiumkationen keine Kation-Anion-Wechselwirkungen auf. Rb2 erfährt zusätzlich eine Koordination durch ein Ammoniakmolekül im Abstand von  $3.540(6) \text{\AA}$ . Die verbleibenden Ammoniakmoleküle sind als freie Solvensmoleküle in der Zelle enthalten. Aufgrund des geringen Abstandes von  $2.058(12) \text{\AA}$  zu Sn2A liegt ein Ammoniakmolekül unterbesetzt vor. Die Verfeinerung des Besetzungsfaktors erfolgte über die freie Variable der anionischen Hauptkomponente. Abbildung 6.10 stellt den Inhalt der Elementarzelle der Verbindung dar.

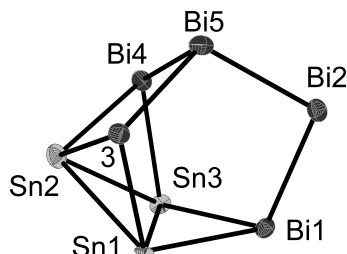
6.4  $[\text{Rb}@2.2.2\text{crypt}]_3[\text{Sn}_3\text{Bi}_5] \cdot 8.87 \text{NH}_3$  (2)



**Abbildung 6.10** – Darstellung des Inhalts der Elementarzelle von  $[\text{Rb}@2.2.2\text{crypt}]_3[\text{Sn}_3\text{Bi}_5] \cdot 8.87 \text{NH}_3$ ; Rubidium- und Leichtatome isotrop dargestellt, H-Atome nicht abgebildet



## 6.5 Quantenchemische Rechnungen an $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$



Durch die hohe strukturelle Ähnlichkeit des  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$  zum  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ -Anion ist auch eine ähnliche Bindungssituation innerhalb des Clusters zu erwarten. Die nach der Geometrieoptimierung des Käfigs erhaltenen Bindungslängen, welche in Tabelle 6.7 aufgelistet sind, sind gegenüber den experimentellen Werten aufgeweitet, was durch die Vernachlässigung der Packungsumgebung, wie sie im Kristall vorliegt, durchaus erwartet wird. Jedoch fällt die große Abweichung von 4.4 % der Sn1–Sn3-Bindung auf. Da es sich hierbei um einen Einzelfall handelt und keine derart große Abweichung systematisch auftritt, ist davon auszugehen, dass es sich um einen Effekt der Fehlordnung des Anions handelt. Ebenfalls zu erkennen ist die Angleichung der optimierten Bindungslängen hin

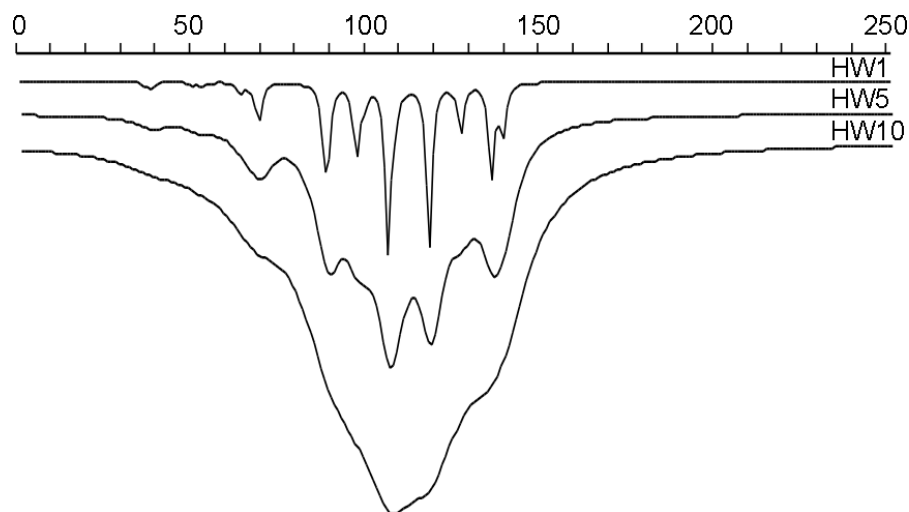
**Tabelle 6.7** – Vergleich experimenteller und geometrieoptimierter Bindungslängen in  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$

	$d_{exp} / \text{\AA}$	$d_{opt} / \text{\AA}$	$\Delta$		$d_{exp} / \text{\AA}$	$d_{opt} / \text{\AA}$	$\Delta$
<b>Sn1–Sn2</b>	3.096	3.151	1.8 %	<b>Sn3–Bi1</b>	2.969	2.993	0.8 %
<b>Sn1–Sn3</b>	3.145	3.284	4.4 %	<b>Sn3–Bi4</b>	2.924	2.952	1.0 %
<b>Sn2–Sn3</b>	3.120	3.150	1.0 %	<b>Bi1–Bi2</b>	2.968	2.995	0.9 %
<b>Sn1–Bi1</b>	2.985	2.994	0.3 %	<b>Bi2–Bi5</b>	2.897	2.943	1.6 %
<b>Sn1–Bi3</b>	2.920	2.950	1.0 %	<b>Bi3–Bi5</b>	3.018	3.053	1.2 %
<b>Sn2–Bi3</b>	3.018	3.069	1.7 %	<b>Bi4–Bi5</b>	3.006	3.053	1.6 %
<b>Sn2–Bi4</b>	2.998	3.071	2.4 %				

$$\Delta = \left| \frac{d_{opt} - d_{exp}}{d_{exp}} \right| \cdot 100$$

zur  $C_s$ -Symmetrie, wie es bereits für das  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$  aufgetreten ist. Die berechneten IR-Schwingungen des  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$ -Anions sind alle positiv, so dass es sich bei der optimierten Geometrie um die Minimumsstruktur handelt. IR-Spektrum 2 zeigt das berechnete Schwingungsspektrum, dessen intensivste Banden bei  $99.13 \text{ cm}^{-1}$  und  $117.82 \text{ cm}^{-1}$  liegen. In einem experimentellen Spektrum ist von einer breiten Bande, wie für HW10 ge-

## 6.5 Quantenchemische Rechnungen an $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$



**IR-Spektrum 2** – Berechnetes IR-Spektrum von  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$

zeigt auszugehen. Auch hier sind alle Schwingungen Raman-aktiv. Die Substitution durch das deutlich schwerere Bismutatome führt zur Erhöhung der Schwingungsfrequenzen des  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$ -Anions um ca.  $3\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich mit den Schwingungen des  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ -Käfigs.

Formal ist die Beschreibung des Trizinnpentabismutids als ein durch ein  $\text{Sn}^{2+}$ -Ion überkappter  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_5]^{5-}$ -Cluster möglich, die klassischen Lewis-Formeln und Wade-Mingos-Regeln greifen jedoch nicht. Durch die Substitution an apikaler Position verbleibt nur eine negative Ladung am zweifach gebundenen Bi2 die nach dem Zintl-Klemm-Busmann-Konzept zugeordnet werden kann. Die Verteilung der zwei verbleibenden negativen Ladungen erfolgt wie für das  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ -Anion gleichmäßig über die drei Zinnatome. Verschiedene Populationsanalysen, wie sie in Tabelle 6.8 aufgelistet sind, weisen in Übereinstimmung mit dem Zintl-Klemm-Busmann-Konzept dem Bismutatome Bi2 die höchste Ladung zu, jedoch ist diese deutlich gegenüber dem formalen Wert von  $-1$  erniedrigt. Die geringste Ladung innerhalb des Anions trägt das apikale Bi5. Dies ist im Vergleich mit den anderen Bismutatomen zu erwarten, da Bi5 keine Bindungen zu elektropositiveren Zinnatomen besitzt. Im Vergleich mit den Zinnatomen, welche deutlich mehr Ladung tragen als Bi5, entspricht die Ladungsverteilung nicht ganz den Erwartungen. Als das elektropositivere Element würde man hier einen starken Abzug der Elektronen zu den Bismutatomen und damit die geringste Ladung innerhalb des Clusters annehmen, wie es im Fall des  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ -Ions auftritt. Über die Verteilung der Ladungen innerhalb des Zinndreiecks kann aufgrund unterschiedlicher Ergebnisse keine definitive Aussage getrof-

6 Einkristallstrukturanalysen und quantenchemische Rechnungen an erhaltenen  
Zinnbismutid-Verbindungen

**Tabelle 6.8** – Gegenüberstellung verschiedener Populationsanalysen für  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$

	HF			DFT		
	Mulliken	NPA	Paboon	Mulliken	NPA	Paboon
Bi1	−0.39173	−0.44847	−0.3430	−0.36572	−0.40288	−0.2714
Bi2	−0.76735	−0.75356	−0.9445	−0.71733	−0.69899	−0.7601
Bi3	−0.47947	−0.52898	−0.4057	−0.47467	−0.51213	−0.4145
Bi4	−0.47981	−0.52928	−0.4060	−0.47532	−0.51228	−0.4150
Bi5	−0.12529	−0.09375	−0.1620	−0.16385	−0.13020	−0.0998
Sn1	−0.25067	−0.23289	−0.2702	−0.26640	−0.26060	−0.3529
Sn2	−0.25587	−0.18109	−0.1988	−0.27167	−0.22221	−0.3338
Sn3	−0.24982	−0.23199	−0.2697	−0.26503	−0.26071	−0.3526

fen werden. Alle Populationsanalysen stimmen darin überein, dass die Atome Sn1 und Sn3, die bei Annahme einer  $C_s$ -Symmetrie, symmetrieäquivalent sind, nahezu identische Ladungen tragen und dass die Ladung am überkappenden Sn2-Atom etwas davon abweicht. Jedoch werden für Sn2 von den verschiedenen Populationsanalysemethoden sowohl höhere als auch niedrigere Ladungen als für die Atome Sn1 und Sn3 vorrausgesagt, so dass eine definitive Zuordnung an dieser Stelle nicht möglich ist.

Die räumliche Verteilung der Elektronen wird durch die Molekülorbitale widergespiegelt. Abbildung 6.11 gibt eine Übersicht über die Valenzorbitale und die zugehörigen Orbitalenergien des  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$ -Käfigs. Entsprechend der strukturellen Ähnlichkeit sind auch die Übereinstimmungen der berechneten Valenzmolekülorbitale des  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$ -Ions mit denjenigen des Tetrazinntetrabismutids deutlich zu erkennen (vgl. hierzu Abbildung 6.6). Die energetische Reihenfolge sowie die absoluten Energiewerte sind durch die Substitution verschoben, die Form vieler Orbitale stimmt jedoch sehr gut überein. Die Orbitale »e« und »o« lassen Beiträge zur einer 3c-Bindung vermuten, da sie über das gesamte Zinndreieck verlaufen. Ein 2c-Bindungscharakter ist in den Orbitalen »b«, »d«, »f«, »i« und »s« zu erkennen. Die HOMO-LUMO-Lücke beträgt 2.313 eV. Unter Zuhilfenahme der Boys-Lokalisationsmethode wurden aus den Valenzmolekülorbitalen die LMOs berechnet, welche in Abbildung 6.12 dargestellt sind. Auch hier ergibt sich ein dem  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ -Ion ähnliches Bild. Jedes Atom, mit Ausnahme von Bi2, trägt ein in etwa radial nach außen weisendes Orbital, das einem freien Elektronenpaar entspricht. Aufgrund der an Bi2 befindlichen Ladung sind hier zwei Orbitale vorhanden. Abbildung 6.12b zeigt die Orbitale, die 2c-Bindungen repräsentieren. Wiederum deutlich erkennbar ist der Un-

# 6.5 Quantenchemische Rechnungen an $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$

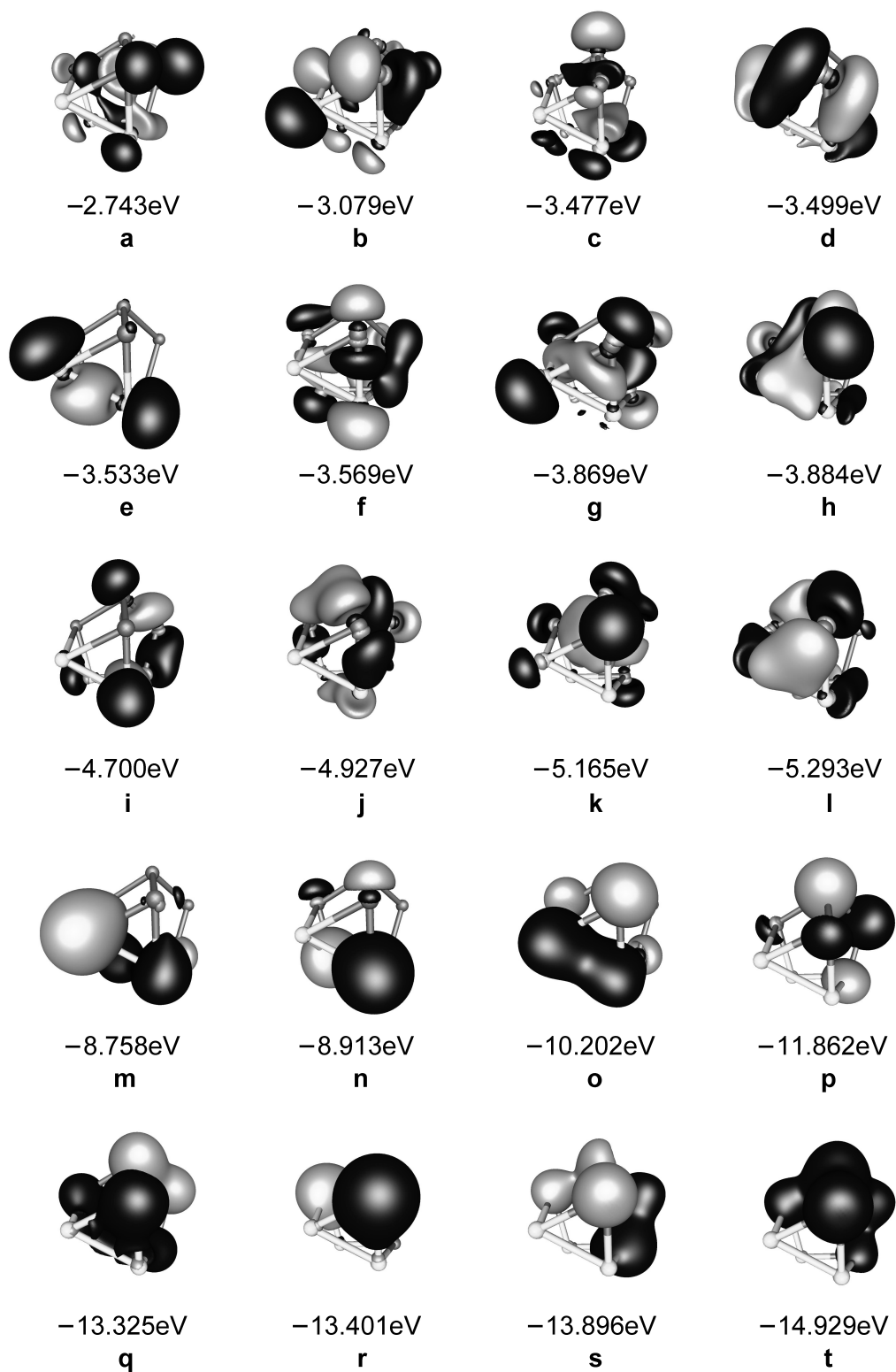


Abbildung 6.11 – Valenzmolekülorbitale von  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$

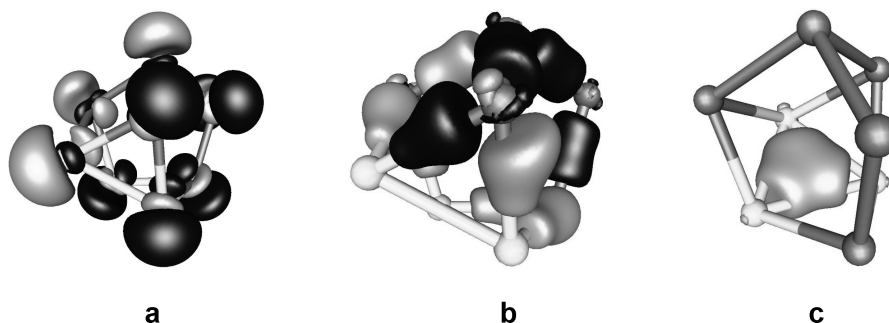


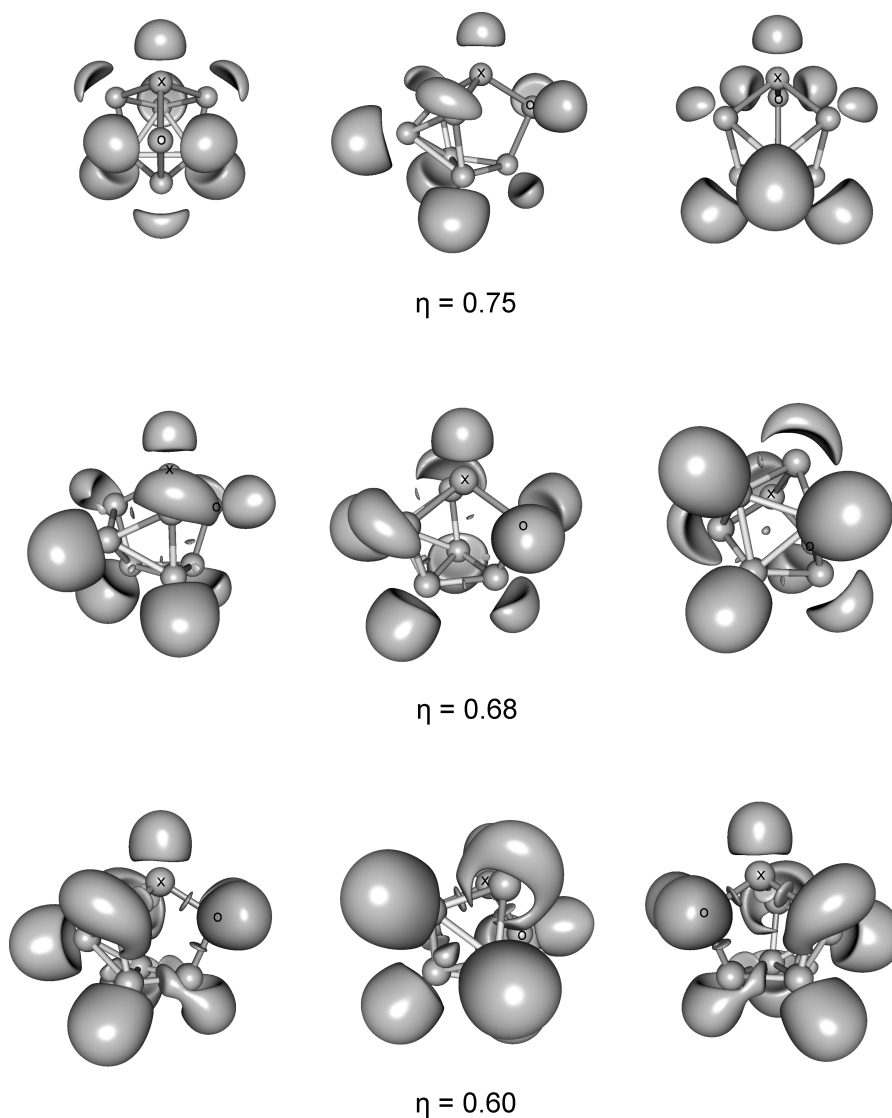
Abbildung 6.12 – LMOs von  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$

terschied zwischen den fast zylindrischen Orbitalen der homoatomaren Bismutbindungen und den sich stark in Richtung des Zinnatoms verjüngenden Orbitalen der heteroatomaren Bindungen. Das in Abbildung 6.12c dargestellte Orbital der 3c-Bindung, welches das energetisch höchste Orbital ist, schließt symmetrisch das gesamte Zinndreieck ein.

Berechnungen der Elektronenlokalisierungsfunktion zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der LMOs. Mit Ausnahme von Bi2, welches zwei monosynaptische Bassins besitzt, befindet sich an jedem Atom ein monosynaptisches Bassin. Jede Sn–Bi- und Bi–Bi-Bindung wird durch ein disynaptisches Bassin und die Bindung innerhalb der Zinndreiecksfläche durch ein trisynaptisches Bassin repräsentiert. Die Kernbassins werden nicht mit in die Diskussion aufgenommen. In Abbildung 6.13 sind die Isoflächen der ELF aus unterschiedlichen Perspektiven und bei verschiedenen  $\eta$ -Werten dargestellt. Deutlich hervor tritt der Unterschied zwischen den stark in den Raum ausgedehnten Lokalisationsdomänen der monosynaptischen Bassins der Zinnatome und den deutlich abgeflachten Lokalisationsdomänen der Bismutatome Bi1, Bi3 und Bi4. An Bi2 und Bi5, welche ausschließlich an homoatomaren Bindungen beteiligt sind, zeigen die Isoflächen der monosynaptischen Bassins die Form wie an den Zinnatomen, sind aber bei gleichem  $\eta$ -Wert deutlich kleiner. Diese Verhältnisse sind auch am Integralwert der Elektronendichte abzulesen. Für die monosynaptischen Zinnbassins liegen die Werte zwischen  $2.18\text{ e}^-$ – $2.28\text{ e}^-$  ( $\sigma^2 = 1.28$ – $1.30$ ;  $\sigma_R^2 = 58\%$ ) und entsprechen damit nahezu den formal erwarteten  $2\text{ e}^-$  eines freien Elektronenpaares. Etwas mehr Elektronen finden sich für Bi2 und Bi5 mit  $2.28\text{ e}^-$ – $2.55\text{ e}^-$  ( $\sigma^2 = 1.35$ – $1.56$ ;  $\sigma_R^2 = 60\%$ ). Mit deutlichem Abstand folgen die Populationen der monosynaptischen Bassins von Bi1, Bi3 und Bi4 mit  $2.75\text{ e}^-$ – $2.99\text{ e}^-$  ( $\sigma^2 = 1.70$ – $1.83$ ;  $\sigma_R^2 = 62\%$ ). Ausschlaggebend für die höhere Elektronendichte an diesen Atomen ist die höhere Elektronegativität im Vergleich zu den benachbarten Zinnatomen. Die Verteilung der Elektronen auf die disynaptischen Bassins erfolgt sehr

## 6.5 Quantenchemische Rechnungen an $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$

ausgeglichen. Die Werte variieren hier zwischen  $1.47\text{ e}^-$  und  $1.68\text{ e}^-$  ( $\sigma^2 = 1.02\text{--}1.14$ ;  $\sigma_R^2 = 68\%$ ). Tendenziell liegen die Werte der disynaptischen Bassins heteroatomarer Bindungen im oberen, homoatomarer Bindungen im unteren Bereich. Wie auch bereits für



**Abbildung 6.13** – Elektronenlokalisierungsfunktion von  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$ ; zur besseren Orientierung wurde die Lage des apikalen Atoms Bi5 mit einem Kreuz und die Lage von Bi2 mit einem Kreis versehen

das  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ -Anion gefunden, liegen die disynaptischen Bassins der heteroatomaren Bindungen etwas neben der Kernverbindungsachse und es erfolgt eine Verwachsung der Lokalisationsdomänen mit denjenigen der monosynaptischen Bassins der Bi-Atome bei tieferen  $\eta$ -Werten. Aufgrund der räumlichen Lage der Bassins kann auf »gebogene« Bin-

## 6 Einkristallstrukturanalysen und quantenchemische Rechnungen an erhaltenen Zinnbismutid-Verbindungen

dungen geschlossen werden, die durch die sterische Spannung des Käfigs – hervorgerufen durch die Überkappung mit Sn2 – verursacht wird. Auffällig ist auch, dass die Lokalisationsdomänen der disynaptischen Bassins homoatomarer Bismutbindungen, insbesondere aber diejenigen zwischen Bi1–Bi2 und Bi2–Bi5, erst bei deutlich tieferen  $\eta$ -Werten sichtbar werden als alle anderen disynaptischen Bassins und damit eine geringere Lokalisation aufweisen. Das trisynaptische Bassins liegt mittig innerhalb der Zinndreiecksfläche, ragt aber deutlich aus der Ebene heraus, was wiederum ein Zeichen für die vorliegende Käfigspannung ist. Das Elektronendichteintegral über das Bassins liefert einen Wert von  $1.57 e^-$  ( $\sigma^2 = 1.10$ ;  $\sigma_R^2 = 70\%$ ). In der Gesamtbetrachtung des Anions ergibt sich ein zum  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$  sehr ähnliches Bild. Elektronendichte wird aus den Bindungen an die Außenseite des Clusters verschoben und die Fluktuation der Elektronen ist zwischen den Bindungsbassins und den angrenzenden monosynaptischen Bassins am größten. Über weiterreichende Fluktuationen ist wiederum keine eindeutige Aussage möglich. Sogar die absoluten als auch relativen Werte der Varianzen stimmen mit denjenigen des  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$  gut überein. Im Schnitt fluktuiert ein Elektron der deutlich depopulierten Bindungsbassins, das bezogen auf die Population einem Anteil von ca. 70 % entspricht. Trotz der höheren Population der monosynaptischen Bassins ergibt sich hier eine durchschnittliche relative Varianz von nur 60 %.

## 6.6 $\text{Rb}_6[\text{Sn}_3\text{Bi}_3][\text{Sn}_4]_{1/4} \cdot 6.75 \text{NH}_3$ (3)

### 6.6 $\text{Rb}_6[\text{Sn}_3\text{Bi}_3][\text{Sn}_4]_{1/4} \cdot 6.75 \text{NH}_3$ (3)

#### 6.6.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung  $\text{Rb}_6[\text{Sn}_3\text{Bi}_3][\text{Sn}_4]_{1/4} \cdot 6.75 \text{NH}_3$  konnte durch Extraktion eines äquimolaren Gemenges von  $\text{RbSn}_2$  und  $\text{Rb}_3\text{Bi}_2$  in Anwesenheit von [2.2.2]crypt mit flüssigem Ammoniak dargestellt werden. Für die genauen Einwaagen siehe Tabelle 4.1. Die erhaltenen schwarzen Kristalle hatten die charakteristische Form sechseckiger Stäbchen, wobei die Sechsecksfläche alternierend je drei kurze und drei lange Seiten aufwies.

Tabelle 6.9 fasst die Daten zu Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung von Verbindung  $\text{Rb}_6[\text{Sn}_3\text{Bi}_3][\text{Sn}_4]_{1/4} \cdot 6.75 \text{NH}_3$  zusammen. Während der Verfeinerung zeigte sich, dass durch einen Teil der Atome der asymmetrischen Einheit nach Anwendung der Symmetrieoperationen ein Kanalsystem aufgebaut wird. Die Atome, die zu diesem Gerüst

**Tabelle 6.9** –  $\text{Rb}_6[\text{Sn}_3\text{Bi}_3][\text{Sn}_4]_{1/4} \cdot 6.75 \text{NH}_3$  – Daten der Einkristallstrukturanalyse

<b>Summenformel</b>	$\text{Bi}_3\text{N}_{6.75}\text{Rb}_6\text{Sn}_4$	<b>Temperatur</b>	123(1) K
$M_r$	1709.09 g·mol <sup>-1</sup>	<b><math>F(000)</math></b>	2873.0
<b>Kristallgröße</b>	0.3×0.1×0.1 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	10309
<b>Kristallform</b>	6-eck. Stäbchen	<b>unabhängige Reflexe</b>	1927
<b>Kristallfarbe</b>	schwarz	<b>2<math>\Theta</math>-Bereich</b>	7.39° – 48.71°
<b>Kristallsystem</b>	trigonal	<b>Completeness</b>	99.75 %
<b>Raumgruppe</b>	$P\bar{3}c1$ (Nr. 165)		–17 ≤ $h$ ≤ 18
$\mu$	28.011 mm <sup>-1</sup>	<b><math>hkl</math>-Bereich</b>	–18 ≤ $k$ ≤ 12
$\rho$	3.478 g·cm <sup>-3</sup>		–16 ≤ $l$ ≤ 18
$a$	15.5790(4) Å	<b>H-Atome</b>	constraint
$b$	15.5790(4) Å	$R_{int}$	0.062
$c$	15.5289(6) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	analytical
$\alpha$	90°	$T_{min}, T_{max}$	0.073, 0.160
$\beta$	90°	<b><math>R1, wR2</math> (alle Reflexe)</b>	0.062, 0.108
$\gamma$	120°	<b><math>R1, wR2</math> (<math>I \geq 2\sigma(I)</math>)</b>	0.040, 0.105
$V$	3264.0(2) Å <sup>3</sup>	$S$	0.942
$Z$	4	<b>Parameter/Restraints</b>	74/0
<b>Gerät</b>	SuperNova (Mo)	$\Delta\rho_{max}$	6.74 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Strahlung</b>	MoK $\alpha$ , $\bar{\lambda} = 0.71073$ Å	$\Delta\rho_{min}$	–1.66 e·Å <sup>-3</sup>

beitragen, sind alle vollständig besetzt und haben kleine Auslenkungsellipsoide. Die Atome, die sich innerhalb des Kanals befinden, besitzen eine erhöhte Beweglichkeit, erkennbar an den vergrößerten Auslenkungsellipsoiden insbesondere entlang der Kanalachse, so dass es hier zu Unterbesetzungen bzw. Fehlordnungen kommt. Die Besetzungsfaktoren dieser Atome wurde zuerst frei verfeinert. Im Anschluss wurden die erhaltenen



Besetzungsfaktoren auf chemisch sinnvolle Werte gesetzt und festgehalten. Die Werte der freien Verfeinerung liegen dabei sehr nah an den festgesetzten Werten, der maximale Unterschied beträgt 4 %-Punkte. Eine Auflösung der Fehlordnung war weder durch einen Symmetrieabstieg nach  $P3c1$  noch durch die Wahl einer monoklin  $C$ -zentrierten Zelle möglich. Hinweise auf eine Modulation in Form von Satelliten waren ebenfalls nicht gegeben. Auf die geometrische Konstruktion der Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurde verzichtet, da die Lagen nicht aus der Differenzfourierkarte ermittelt werden konnten.

### 6.6.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Struktur enthält ein Zinnatom (Sn1) und ein Bismutatatom (Bi1), zwei Rubidiumatome (Rb1 und Rb2) sowie zwei Ammoniakmoleküle (N1 und N2), die vollständig besetzt sind. Zudem sind zwei Zinnatome (Sn2 und Sn3) mit 50 %-iger bzw. 25 %-iger Besetzung, ein zu 66.6 % besetztes Rubidiumatom (Rb3) sowie ein zu 75 % besetztes Ammoniakmolekül (N3) vorhanden.

Die Sn1–Bi1-Hantel wird durch eine dreizählige Achse zum  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ -Anion vervollständigt. Das  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ -Anion konnte in dieser Verbindung erstmals dargestellt und charakterisiert werden. Es besitzt, wie in Abbildung 6.14 dargestellt, eine ungewöhnliche und im Vergleich zu den bisher röntgenographisch untersuchten Zinnbismutiden eine sehr offene Käfigform. Das  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$  besteht aus einem Zinndreieck, dessen Kan-

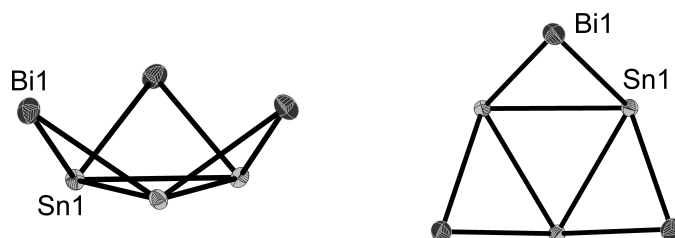


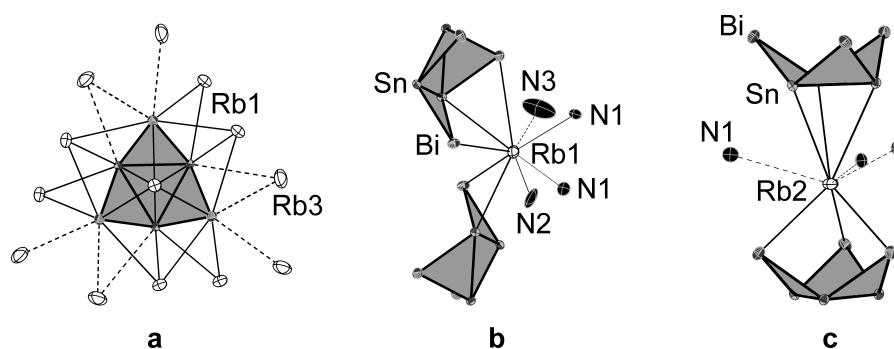
Abbildung 6.14 – Darstellung von  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ ; links: Seitenansicht; rechts: Ansicht von oben

ten von je einem Bismutatatom derart überkappt werden, dass eine kronenartige Struktur entsteht. Da die Bismutatome nur zwei Bindungen aufweisen, müssen diese je zwei freie Elektronenpaare und damit eine negative Ladung tragen. Die verbleibenden zwei negativen Ladungen verteilen sich über die drei Zinnatome. Von leichten Abweichungen, verursacht durch die Kristallpackung, abgesehen, besitzt das Anion  $C_{3v}$ -Symmetrie. Die dreizählige Hauptdrehachse ist die Flächennormale durch den Mittelpunkt der Zinndreiecksfläche. Die drei vertikalen Spiegelebenen verlaufen durch je ein Bismutatatom und

## 6.6 $\text{Rb}_6[\text{Sn}_3\text{Bi}_3][\text{Sn}_4]_{1/4} \cdot 6.75 \text{NH}_3$ (3)

das nicht angrenzende Zinnatom. Die Sn–Sn-Bindungen sind  $3.1244(16) \text{ \AA}$  lang, die Sn–Bi-Bindungen sind mit  $2.9807(11) \text{ \AA}$  und  $2.9975(11) \text{ \AA}$  etwas kürzer. Diese Werte liegen im typischen Bereich bereits diskutierter Zinnbismutid-Bindungslängen. Die Aufweitung der Zinnbindungen im Vergleich zu den heteroatomaren Bindungen ist, wie für die Ionen  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$  und  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$ , einer im Zinndreieck vorhandenen  $3c$ -Bindung geschuldet. Eine genaue Beschreibung der elektronischen Struktur erfolgt in Kapitel 6.7. Der Abstand der symmetrieäquivalenten Bismutatome beträgt  $4.897(12) \text{ \AA}$ . Eine Bindung wird hier ausgeschlossen. Jede Sn–Sn–Bi-Fläche ist von einer durch das Zinndreieck verlaufenden Ebene um einen Winkel von  $41.05(3)^\circ$  herausgehoben. Damit ergibt sich für den Faltungswinkel  $\alpha_F$  ein Wert von  $138.95(3)^\circ$ . Die Gesamthöhe  $h$  des Clusters gemessen von der Zinndreiecksfläche zu einer Ebene durch die Bismutatome beträgt lediglich  $1.674 \text{ \AA}$ .

Das  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ -Anion zeigt insgesamt 14 Kontakte zu  $\text{Rb}^+$ -Kationen, wie in Abbildung 6.15a dargestellt. Die Rb–Sn/Bi-Abstände liegen im Bereich von  $3.7117(17) \text{ \AA}$ –

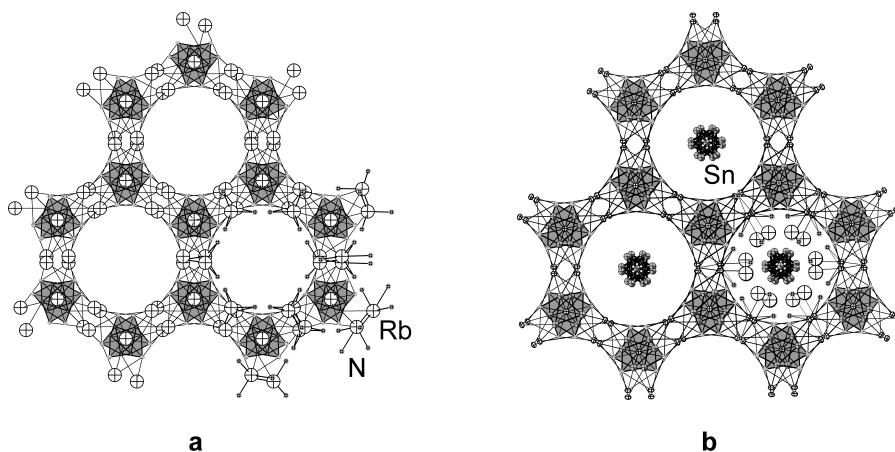


**Abbildung 6.15** – a) Umgebung des  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ -Anions; Koordination an unterbesetztes Rb3 mit gestrichelten Linien dargestellt; Rb2 oberhalb des Anions aus Platzgründen nicht beschriftet b) Koordinationsumgebung von Rb1; Kontakt zu unterbesetztem N3 gestrichelt dargestellt c) Koordinationsumgebung von Rb2; mögliche Wechselwirkungen zu Ammoniakmolekülen durch gestrichelte Linien dargestellt

$4.100(2) \text{ \AA}$ . Die Koordinationsumgebungen von Rb1 und Rb2 sind in Abbildung 6.15b und 6.15c gezeigt. Rb1 verbrückt zwei Anionen, wobei eine Wechselwirkung mit zwei Bismutatomen und einem Zinnatom des einen Käfigs und eine Wechselwirkung mit einer Sn–Bi-Kante eines anderen Käfigs vorhanden ist. Weiterhin erfährt Rb1 vier Koordinationen durch Ammoniakmoleküle mit Abständen zwischen  $3.096(12) \text{ \AA}$ – $3.29(3) \text{ \AA}$ . Zwei  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ -Anionen koordinieren  $\eta^3$ -artig an Rb2, wobei die Koordination einmal über die Zinnatome und einmal über die Bismutatome erfolgt. Der Rb–Bi-Abstand ist mit  $3.7117(17) \text{ \AA}$  dabei deutlich kürzer als der Rb–Sn-Abstand mit  $4.110(2) \text{ \AA}$ . Zusätzlich umgeben drei Ammoniakmoleküle (N1) das Rb2-Kation, jedoch sind die Wechselwirkungen aufgrund des großen Abstandes von  $3.852(14) \text{ \AA}$  als eher gering zu beurteilen.

## 6 Einkristallstrukturanalysen und quantenchemische Rechnungen an erhaltenen Zinnbismutid-Verbindungen

Durch die Wechselwirkungen des  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ -Anions mit den Kationen Rb1 und Rb2 wird eine Gerüststruktur mit kanalartigen Hohlräumen entlang der kristallographischen  $c$ -Achse aufgebaut. Innerhalb der Kanäle befinden sich das fehlgeordnete  $[\text{Sn}_4]^{4-}$ -Anion sowie das unterbesetzte Rb3 und N3. Abbildung 6.16a zeigt das durch Kation-Anion-Wechselwirkungen aufgebaute Gerüst. Teilweise sind die Koordinationen durch die Ammoniakmoleküle N1 und N2 mit dargestellt. Abbildung 6.16b zeigt zusätzlich das in der

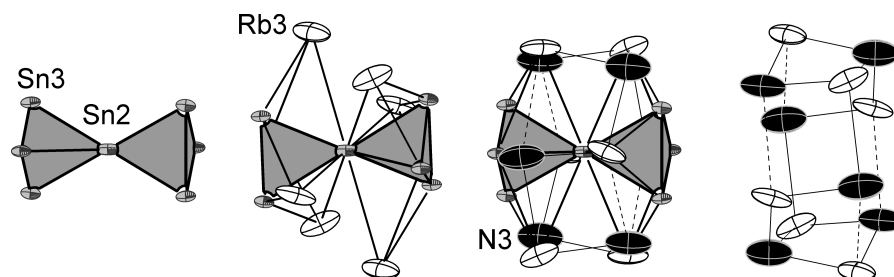


**Abbildung 6.16** – **a)** Kanalgerüst entstehend durch reine Kation-Anionwechselwirkungen; Ammoniakkontakte ausschnittsweise abgebildet, Rb isotrop dargestellt **b)** Gerüst mit  $[\text{Sn}_4]^{4-}$ -Anionen in der Mitte der Kanäle;  $\text{Rb}^+$ - und N-Atome isotrop und nur ausschnittsweise dargestellt

Mitte der Kanäle befindliche  $[\text{Sn}_4]^{4-}$ -Anion und ausschnittsweise die Umgebung durch Rb3 und N3. In Abbildung 6.17 ist ein Ausschnitt des Kanalinhalt separat dargestellt, wobei jede Baueinheit so abgebildet ist, dass ein anderer Aspekt des Aufbaus betont wird. Ganz links ist die Lagefehlordnung des  $[\text{Sn}_4]^{4-}$  um Sn2, welche zu einem sanduhrartigen Aufbau führt, zu erkennen. Sn2 selbst ist zu 50 % besetzt. Sn3 und seine Symmetrieäquivalenten, die den Tetraeder vervollständigen, sind zu je 25 % besetzt. Die Bindungslängen innerhalb des Tetraeders betragen für Sn2–Sn3 3.134(4) Å und für Sn3–Sn3' 2.942(8) Å. Die »Sanduhren« sind 2.547(9) Å voneinander entfernt, ein gleichzeitiges Auftreten benachbarter Tetraeder ist damit aus sterischen Gründen unwahrscheinlich. Die zu 66.6 % besetzten Rubidiumatome überkappen je eine Zindreiecksfläche. Der Abstand zu Sn2 beträgt dabei 4.044(4) Å, die Abstände zu Sn3 und Sn3' sind deutlich kürzer und liegen bei 3.573(6) Å und 3.710(6) Å. Das Ammoniakmolekül weist eine Besetzung von 75 % auf. Es koordiniert mit zwei kurzen und einem langen Abstand an drei Rb3-Kationen. Die kurzen Abstände liegen bei 2.91(4) Å und 3.46(3) Å, der lange Abstand mit nur geringer Wechselwirkung der Atome beträgt 3.804(1) Å. Der geringe N–Sn-Abstand von

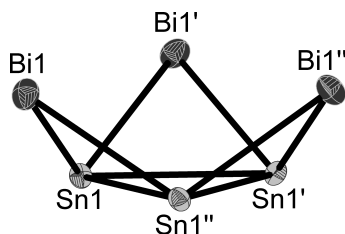
## 6.6 $Rb_6[Sn_3Bi_3][Sn_4]_{1/4} \cdot 6.75 NH_3$ (3)

1.88(3) Å schließt ein gleichzeitiges Vorhandensein der beiden Teilchen in einer Baueinheit aus. Abbildung 6.17 zeigt im rechten Ausschnitt die Rb3- und N3-Atome ohne den Zinntetraeder. Die Stabilisierung dieser Geometrie erfolgt durch Kontakte zum Gerüst, die nicht mit in die Abbildung aufgenommen wurden.



**Abbildung 6.17** – Ausschnitt des Kanalinhalt von  $Rb_6[Sn_3Bi_3][Sn_4]_{1/4} \cdot 6.75 NH_3$

## 6.7 Quantenchemische Rechnungen an $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$



Die Geometrieoptimierung erfolgte trotz der durch die Kristallstruktur vorgegebenen  $C_3$ -Symmetrie ohne Symmetriestrektionen. Tabelle 6.10 stellt die experimentell und die nach Geometrieoptimierung erhaltenen Bindungslängen gegenüber. Durch die Ver-

**Tabelle 6.10** – Vergleich experimenteller und geometrieoptimierter Bindungslängen in  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$

	$d_{\text{exp}} / \text{\AA}$	$d_{\text{opt}} / \text{\AA}$	$\Delta$		$d_{\text{exp}} / \text{\AA}$	$d_{\text{opt}} / \text{\AA}$	$\Delta$
<b>Sn1–Sn1'</b>	3.124	3.229	3.4 %	<b>Sn1'–Bi1'</b>	2.998	3.016	0.6 %
<b>Sn1–Sn1''</b>	3.124	3.230	3.4 %	<b>Sn1'–Bi1''</b>	2.981	3.015	1.1 %
<b>Sn1'–Sn1''</b>	3.124	3.229	3.4 %	<b>Sn1''–Bi1</b>	2.981	3.019	1.3 %
<b>Sn1–Bi1</b>	2.998	3.016	0.6 %	<b>Sn1''–Bi1''</b>	2.998	3.017	0.6 %
<b>Sn1–Bi1'</b>	2.981	3.016	1.2 %				

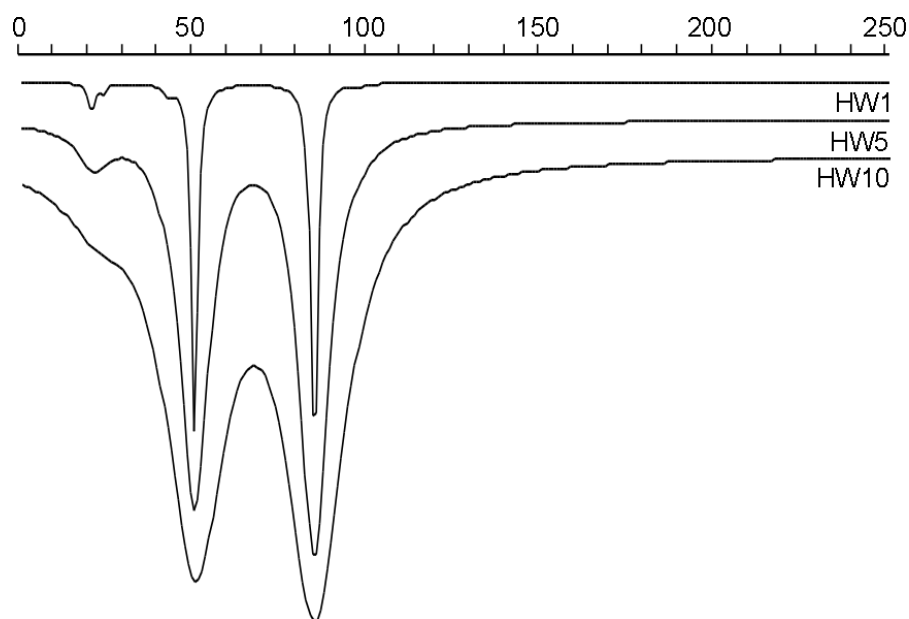
$$\Delta = \left| \frac{d_{\text{opt}} - d_{\text{exp}}}{d_{\text{exp}}} \right| \cdot 100$$

nachlässigung der umgebenden Ionen der Kristallpackung werden alle Bindungslängen aufgeweitet. Die Bindungsverlängerung ist vor allem bei den Sn–Sn-Bindungen signifikant, da aufgrund der vorhandenen  $3c$ -Bindung die entlang der Sn–Sn-Achsen wirkenden Kräfte geringer sind. Der Faltungswinkel  $\alpha_F$  bleibt mit durchschnittlich  $138.87^\circ$  im Vergleich zu dem aus der Kristallstruktur ermittelten Wert von  $138.95(3)^\circ$  nahezu konstant. Weiterhin fiel auf, dass die Geometrieoptimierungen nur ausgehend von den in der Kristallstruktur erhaltenen Koordinaten konvergierten. Wurde das Anion leicht verzerrt, trat auch nach 100 Zyklen keine Konvergenz mehr ein. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wäre eine sehr schwache Ausprägung des Potentialtopfes oder das Vorliegen eines Sattelpunktes auf der Potentialhyperfläche. Schon allein bei der Betrachtung der Struktur des Anions stellt sich die Frage nach der Stabilität. Vergleicht man mit den Ionen  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ ,  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$  und  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$  (vgl. Kapitel 6.8ff), so sind diese von eher geschlossener Käfigform. Das hier vorliegende  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ -Anion ist sehr offen und ohne

## 6.7 Quantenchemische Rechnungen an $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$

erkennbare bindende Wechselwirkung zwischen den Bismutatomen gebaut. Im Kristall können die koordinierenden Rubidiumkationen als stabilisierender Faktor wirken, durch die Gasphasenrechnung ohne Gegenionen fällt diese Stabilisierung jedoch weg. Wie bereits erwähnt, liegt der Abstand der Bismutatome, der aus der Kristallstruktur ermittelt wurde, bei ca.  $4.8 \text{ \AA}$ , nach der Geometrieoptimierung ist dieser sogar auf über  $4.9 \text{ \AA}$  aufgeweitet. Der VdW-Radius des freien Bismutatoms liegt bei  $2.4 \text{ \AA}$  [143]. Die Summe zweier Bismutradien ergibt  $4.8 \text{ \AA}$  und grenzt damit gerade noch an den Bereich der gefundenen Abstände an. Aus dieser Perspektive könnte eine schwache Wechselwirkung vorliegen, die jedoch nicht für eine Stabilisierung des Anions in dieser Geometrie ausschlaggebend sein kann. Zudem verkleinert sich der Bismutradius mit zunehmender Koordinationszahl. So liegt dieser in metallischem Bismut für  $\text{KOZ} = 3$  bei  $1.535 \text{ \AA}$  [144] und damit im Bereich der bisher diskutierten Bi–Bi-Bindungslängen. Die Stabilität der Struktur des  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ -Anions scheint demnach hauptsächlich auf den Platzbedarf und die Abstoßung der freien Elektronenpaare an den einzelnen Atomen zurückzuführen zu sein.

IR-Spektrum 3, stellt das berechnete IR-Spektrum für  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$  graphisch dar. Die



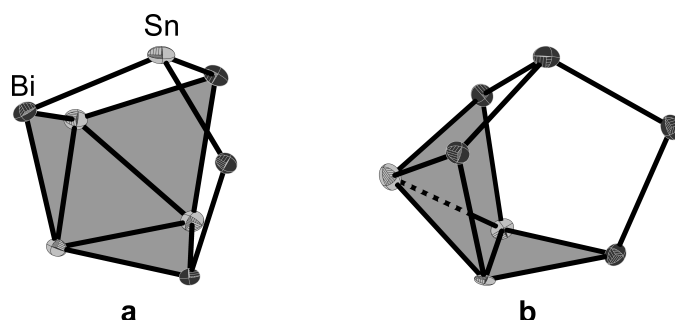
**IR-Spektrum 3** – Berechnetes IR-Spektrum von  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$

intensivsten Banden liegen bei  $49.94 \text{ cm}^{-1}$ ,  $50.42 \text{ cm}^{-1}$ ,  $84.07 \text{ cm}^{-1}$  und  $84.91 \text{ cm}^{-1}$  und sind alle ebenfalls Raman-aktiv. Wie zu erkennen, liegen die Wellenzahlen paarweise so dicht beieinander, dass selbst für eine postulierte Halbwertsbreite von  $1 \text{ cm}^{-1}$  nur

## 6 Einkristallstrukturanalysen und quantenchemische Rechnungen an erhaltenen Zinnbismutid-Verbindungen

jeweils eine Bande auftritt. Die berechneten IR-Schwingungen beinhalten zudem eine negative Schwingung bei  $-34.38\text{ cm}^{-1}$ . Diese weist auf das Vorliegen eines Sattelpunktes auf der Potentialhyperfläche hin, bei dem durch Auslenkung des Moleküls, wie für die Geometrieoptimierung beschrieben, dieses nicht mehr in seinen ursprünglichen Zustand zurückfindet. Bei Verbindungen höherer Symmetrie können negative Schwingungen durch die auferlegten Symmetriestrektionen verursacht sein und lassen sich mit einem Symmetrieabstieg meist beheben. Für das  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$  wurde die Berechnung sowohl für die Punktgruppe  $C_{3v}$  als auch  $C_1$  durchgeführt. Dabei wurden auch die IR-Schwingungen ausgehend von den optimierten und experimentellen Koordinaten verglichen. Für alle überprüften Fälle blieb mindestens eine negative Schwingung bestehen, ein Unterschied ergibt sich lediglich in der Wellenzahl der Schwingung, wodurch die gefundene Geometrie des Anions ein lokales Minimum darstellt.

Die Annahme, dass es sich bei dem  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ -Ion um ein lokales Minimum und damit um eine Zwischenstufe bei der Bildung anderer Anionen handelt, wird dadurch gestützt, dass es als Teilgerüst in  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$  und  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$  gefunden werden kann, wie in Abbildung 6.18 dargestellt, und dass seine berechnete Gesamtenergie deutlich höher ist als die der achttomigen Spezies. Für  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$  wäre eine Reaktion des  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ -Ions



**Abbildung 6.18** –  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$  als Teilgerüst der Anionen **a)**  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$  **b)**  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$

mit einer Sn–Bi-Hantel, im Fall von  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$  mit einer Bi–Bi-Hantel zur Generierung der einzelnen Cluster nötig. Beide Hanteln konnten, wie in Kapitel 5.4 aufgezeigt, massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Als Quelle der zweiatomigen Fragmente sind aber auch größere Cluster denkbar. Während sich durch die Anlagerung der Hantel, die Bindungslängen im  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]$ -Fragment kaum ändern, weicht der Faltungswinkel  $\alpha_F$  in beiden Fällen deutlich vom Wert des »freien«  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$  ab. Der Winkel von der Zinn-dreiecksfläche zur basalen Fläche der Käfige wird um ca.  $2^\circ$  aufgeweitet, die Winkel zu den Dreiecksflächen die den apikalen Atomen benachbart sind, nehmen um ca.  $10^\circ$  ab. Die Gesamtenergie des  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$  ergibt sich zu  $-1287.375\text{ H}$ , während sie für  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$

## 6.7 Quantenchemische Rechnungen an $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$

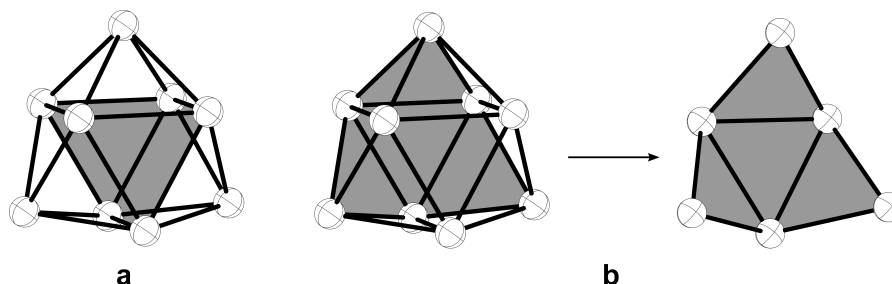
bzw.  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$  bei  $-1716.391$  H bzw.  $-1716.666$  H liegt.

Um das Vorliegen eines Übergangszustandes ausschließen zu können, wurde dieser ausgehend von den optimierten Koordinaten berechnet. Hierbei zeigen sich deutliche Unterschiede zur lokalen Minimumsstruktur. Zum einen weiten sich alle Bindungen auf, zum anderen nimmt der Faltungswinkel  $\alpha_F$  zwischen der Zinndreiecksfläche und den äußeren Dreiecksflächen des Anions stark zu, so dass das Anion insgesamt deutlich flacher erscheint. Die gefundenen Sn–Sn-Bindungslängen liegen bei ca.  $3.28 \text{ \AA}$ , die Sn–Bi-Bindungen bei ca.  $3.30 \text{ \AA}$ .  $\alpha_F$  nimmt von  $138.87^\circ$  auf  $155.50^\circ$  zu, wodurch der Abstand zwischen den Bismutatomen auf ca.  $6.15 \text{ \AA}$  aufgeweitet wird.

Da das  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$  nur aus Dreiecksflächen aufgebaut ist, ist wie im Folgenden ausgeführt eine Beschreibung über die Wade-Mingos-Regeln möglich. Die Gesamtzahl der Valenzelektronen des Clusters ergibt sich zu  $32 e^-$ . Abzüglich der Nichtgerüstelektronen für jedes Gerüstatom ( $N$ ) verbleiben 20 Gerüstelektronen oder zehn Gerüstelektronenpaare ( $GP$ ). Durch die 6 Basisecken ( $n$ ) des Cluster ergibt sich  $GP = n + 4$  und damit ein *hypho*-Cluster.

$$\begin{array}{rclcl}
 3 \times \text{VE}(\text{Bi}) & = & 3 \times 5 & = & 15 & 2 \cdot (n + x) & = & 20 \\
 3 \times \text{VE}(\text{Sn}) & = & 3 \times 4 & = & 12 & 2 \cdot (6 + x) & = & 20 \\
 5 e^- & = & 5 \times 1 & = & 5 & x & = & 4 \\
 & & & & \hline & \sum 32 & & \longrightarrow n + 4 \\
 - 2 \times N & = & - 2 \times 6 & = & -12 & & & \\
 & & & & \hline & \sum 20 & & 
 \end{array}$$

Dementsprechend kann die Struktur des  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ -Anions, wie in Abbildung 6.19 gezeigt, von einem dreifach überkappten Prisma abgeleitet werden. Die Verteilung der Ladungen innerhalb des Anions werden durch die verschiedenen Populationsanalysen,



**Abbildung 6.19** – Ableitung des  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ -Anions von einem neunatomigen *closoc*-Cluster **a)** dreifach überkapptes trigonales Prisma als Ausgangspunkt **b)**  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]$ -Fragment innerhalb des dreifach überkappten trigonalen Prismas und verbleibendes sechsatomiges Fragment nach Entfernen von drei Ecken des Clusters



**Tabelle 6.11** – Gegenüberstellung verschiedener Populationsanalysen für  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$

	HF			DFT		
	Mulliken	NPA	Paboon	Mulliken	NPA	Paboon
Bi1	−1.34134	−1.40360	−1.2515	−1.33211	−1.35852	−1.2796
Bi1'	−1.34036	−1.40305	−1.2508	−1.33163	−1.35747	−1.2788
Bi1''	−1.34110	−1.40367	−1.2514	−1.33249	−1.35859	−1.2799
Sn1	−0.32607	−0.26357	−0.4158	−0.33544	−0.30836	−0.3875
Sn1'	−0.32518	−0.26285	−0.4150	−0.33381	−0.30852	−0.3867
Sn1''	−0.32595	−0.26326	−0.4155	−0.33452	−0.30854	−0.3873

welche in Tabelle 6.11 gegenübergestellt sind, sehr übereinstimmend errechnet. Im Durchschnitt wird für die Bismutatome eine negative Ladung mehr als an den Zinnatomen gefunden, damit werden annähernd 80 % der Gesamtladung auf die Bismutatome verteilt. Im Vergleich liegt der formale Wert bei 60 %.

Die Valenzmolekülorbitale des Anions geben die räumliche Verteilung der Elektronen wieder und sind in Abbildung 6.20 zusammen mit den zugehörigen Energiewerten dargestellt. Soweit zuordenbar, weisen die Orbitale »a« – »c« einen deutlichen lone pair-Charakter auf, »m« besitzt den Charakter einer 3c-Bindung. Die Orbitale »i« und »j« repräsentieren Beiträge zu einer 2c-Bindung. Unter den Orbitalenergien treten immer wieder Paare nahezu gleicher Energie auf, was die hohe Symmetrie des Anions widerspiegelt. Unter Annahme einer  $C_{3v}$ -Symmetrie wären diese Orbitale tatsächlich entartet. Die HOMO-LUMO-Lücke beträgt 2.579 eV. Die aus den Valenzmolekülorbitalen berechneten LMOs verhalten sich, unter Einbeziehung der strukturellen Ähnlichkeit zu den bereits diskutierten Anionen  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$  und  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$ , wie erwartet. Die Zinnatome tragen je ein LMO, dass einem freien Elektronenpaar entspricht, aufgrund der Zweibindigkeit der Bismutatome tragen diese je zwei LMOs, wie in Abbildung 6.21a abgebildet. Abbildung 6.21b zeigt die lokalisierten Molekülorbitale welchen 2c-Bindungen entsprechen. Diese befinden sich auf allen Sn–Bi-Bindungsachsen. Die Aufweitung der Orbitale aufgrund des polaren Bindungscharakters in Richtung der Bismutatome ist auch hier wieder deutlich zu erkennen. Mittig innerhalb der Zinndreiecksfläche befindet sich ein einer 3c-Bindung entsprechendes LMO, wie in Abbildung 6.21c gezeigt.

Hiermit in Übereinstimmung stehen die Ergebnisse der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF), welche für einen Isoflächenwert  $\eta = 0.63$  aus verschiedenen Perspektiven in

# 6.7 Quantenchemische Rechnungen an $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$

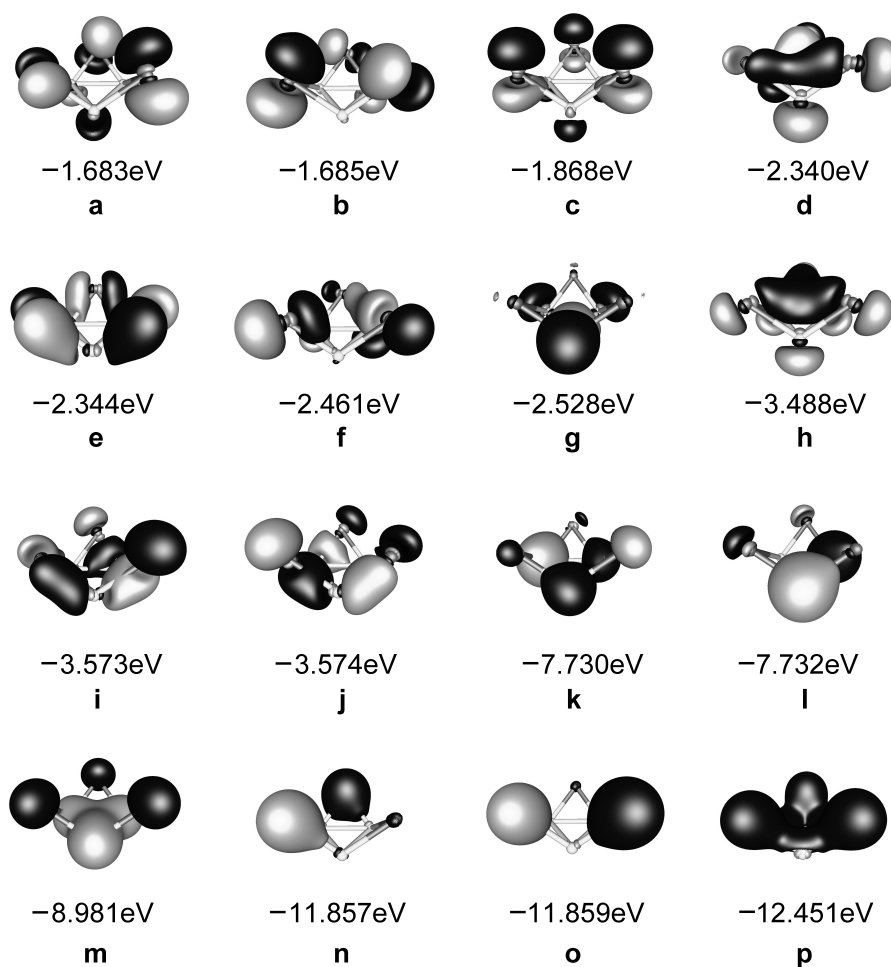


Abbildung 6.20 – Valenzmolekülorbitale von  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$

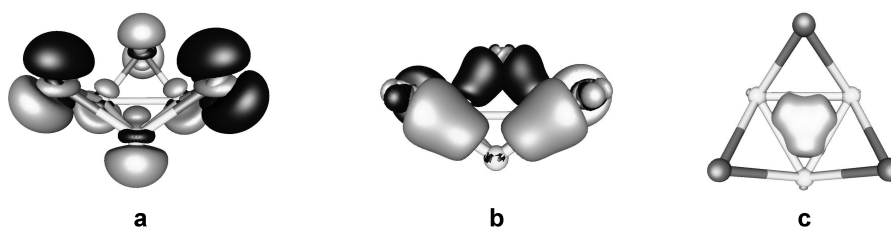
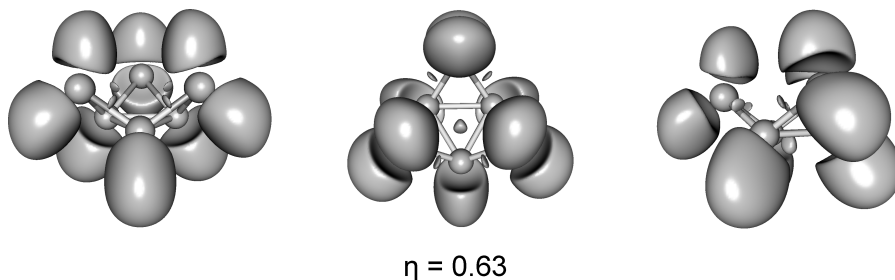


Abbildung 6.21 – LMOs von  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$

Abbildung 6.22 dargestellt ist. Jedes Zinnatom weist ein monosynaptisches Bassins auf. Die Lokalisationsdomänen sind bei gleichem  $\eta$ -Wert deutlich größer als diejenigen der monosynaptischen Bassins der Bismutatome. Jedes Bismutatom zeigt zwei monosynaptische Bassins. Während sich die zwei LMOs an den Bismutatomen nicht unterscheiden, tritt in der Form der Isoflächen der beiden monosynaptischen Bassins eine merkliche Abweichung auf. Die Lokalisationsdomänen, die in Abbildung 6.22 links fast senkrecht



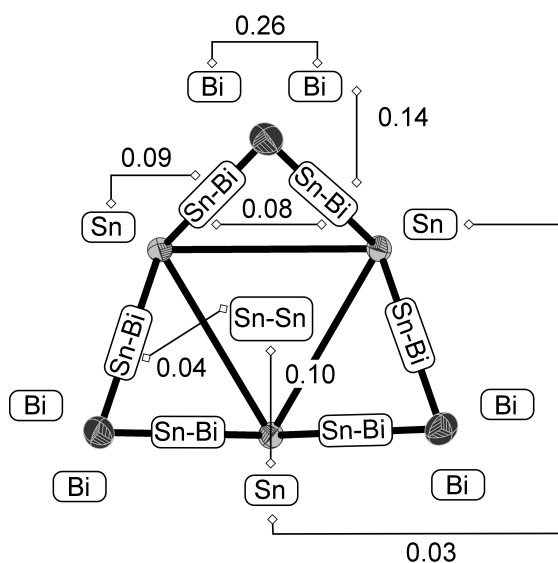
**Abbildung 6.22** – Elektronenlokalisierungsfunktion von  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$

nach oben weisen, sind etwas kleiner und symmetrischer als die nach unten zeigenden Isoflächen. Letztere weiten sich in Richtung des Zinndreiecks auf. Denkbar wäre hier eine Beeinflussung durch die Bassins der Zinnatome. Ein signifikanter Unterschied im Integral über die Elektronendichte kann jedoch nicht erkannt werden. Die Werte variieren hier zwischen  $2.44 e^-$ – $2.52 e^-$  ( $\sigma^2 = 1.45$ – $1.51$ ;  $\sigma_R^2 = 61\%$ ). Für die monosynaptischen Bassins an den Zinnatomen werden leicht niedrigere Werte im Bereich von  $2.17 e^-$ – $2.23 e^-$  ( $\sigma^2 = 1.28$ – $1.29$ ;  $\sigma_R^2 = 58\%$ ) gefunden. Tendenziell ist die Verteilung der »freien« Elektronen auf Zinn- bzw. Bismutatome in diesem Fall etwas ausgeglichener als für die Anionen  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$  und  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$ . Dies kann durch das Fehlen homoatomarer Bismutbindungen im vorliegenden Fall bedingt sein, da diese Einfluss auf die Gesamtverteilung der Elektronen innerhalb des Anions nehmen. Die disynaptischen Bassins der heteroatomaren Bindungen liegen wieder deutlich neben der Kernverbindungsachse und weisen auf gekrümmte Bindungen hin. Die Integralwerte liegen hier im sehr engen Bereich von  $1.39 e^-$ – $1.41 e^-$  ( $\sigma^2 = 1.00$ – $1.01$ ;  $\sigma_R^2 = 72\%$ ). Zentriert innerhalb des Zinndreiecks befindet sich ein trisynaptisches Bassin, dieses ist jedoch deutlich aus der Ebene nach unten verschoben. Die Population erfolgt mit  $1.46 e^-$  ( $\sigma^2 = 1.05$ ;  $\sigma_R^2 = 72\%$ ).

Damit kann auch für das  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ -Anion eine Verschiebung der Elektronen aus den bindenden in die monosynaptischen Bassins festgestellt werden. Die Delokalisationsindizes, welche in Abbildung 6.23 veranschaulicht sind, zeigen, dass die Hauptfluktuationen zwischen den zwei monosynaptischen Bassins jedes Bismutatoms stattfinden. Die nächst-

## 6.7 Quantenchemische Rechnungen an $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$

kleineren Delokalisationsindizes treten zwischen Bindungsbassins und den angrenzenden monosynaptischen Bassins sowie zwischen den disynaptischen Bassins einer Dreiecksfläche auf. Aufgrund der großen räumlichen Entfernung sind die Fluktuationen zwischen tri- und disynaptischen Bassins bzw. zwischen den monosynaptischen Zinnbassins untereinander am geringsten ausgeprägt. Aus diesen Ergebnissen wird deutlich, dass die grundlegenden strukturellen Eigenschaften des  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ -Anions in  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$  und  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$  erhalten bleiben.



**Abbildung 6.23** – Delokalisationsindizes für  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$

## 6.8 [Cs@[18]Krone-6]<sub>3</sub>[Sn<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>] · 7 NH<sub>3</sub> (4)

### 6.8.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Synthese von [Cs@[18]Krone-6]<sub>3</sub>[Sn<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>] · 7 NH<sub>3</sub> erfolgte unter Abwandlung der Stöchiometrie wie für [Cs@[18]Krone-6]<sub>4</sub>[Sn<sub>4</sub>Bi<sub>4</sub>] · 12 NH<sub>3</sub> durch Extraktion von CsSnBi. Die genauen Einwaagen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Bei erster Durchsicht konnten im Bodensatz Kristalle von [Cs@[18]Krone-6]<sub>4</sub>[Sn<sub>4</sub>Bi<sub>4</sub>] · 12 NH<sub>3</sub> gefunden werden. Wenige Monate später waren an der Schlenkwand schwarze Kristalle gewachsen, die sich als [Cs@[18]Krone-6]<sub>3</sub>[Sn<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>] · 7 NH<sub>3</sub> herausstellten.

Die Daten zu Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung von 4 zeigt Tabelle 6.12. Wie

**Tabelle 6.12** – [Cs@[18]Krone-6]<sub>3</sub>[Sn<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>] · 7 NH<sub>3</sub> – Daten der Einkristallstrukturanalyse

<b>Summenformel</b>	C <sub>36</sub> H <sub>93</sub> Bi <sub>3</sub> Cs <sub>3</sub> N <sub>7</sub> O <sub>18</sub> Sn <sub>5</sub>	<b>Temperatur</b>	123(1) K
<i>M<sub>r</sub></i>	2531.29 g·mol <sup>-1</sup>	<b><i>F</i>(000)</b>	6996.0
<b>Kristallgröße</b>	0.22×0.15×0.11 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	168328
<b>Kristallform</b>	Block	<b>unabhängige Reflexe</b>	14594
<b>Kristallfarbe</b>	schwarz	<b>2Θ-Bereich</b>	6.09° – 52.63°
<b>Kristallsystem</b>	trigonal	<b>Completeness</b>	99.78 %
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> 3c1 (Nr. 158)		–38 ≤ <i>h</i> ≤ 38
<i>μ</i>	10.645 mm <sup>-1</sup>	<b><i>hkl</i>-Bereich</b>	–38 ≤ <i>k</i> ≤ 38
<i>ρ</i>	2.354 g·cm <sup>-3</sup>		–16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
<i>a</i>	30.8775(1) Å	<b>H-Atome</b>	constraint
<i>b</i>	30.8775(1) Å	<i>R<sub>int</sub></i>	0.058
<i>c</i>	12.9755(1) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	multiscan
<i>α</i>	90°	<i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	0.399, 1.000
<i>β</i>	90°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (alle Reflexe)</b>	0.050, 0.116
<i>γ</i>	120°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))</b>	0.049, 0.115
<i>V</i>	10713.68(11) Å <sup>3</sup>	<i>S</i>	1.143
<i>Z</i>	6	<b>Parameter/Restraints</b>	456/1
<b>Gerät</b>	SuperNova (Mo)	<i>Δρ<sub>max</sub></i>	6.87 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Strahlung</b>	MoK <sub>α</sub> , <i>λ</i> = 0.71073 Å	<i>Δρ<sub>min</sub></i>	–1.51 e·Å <sup>-3</sup>

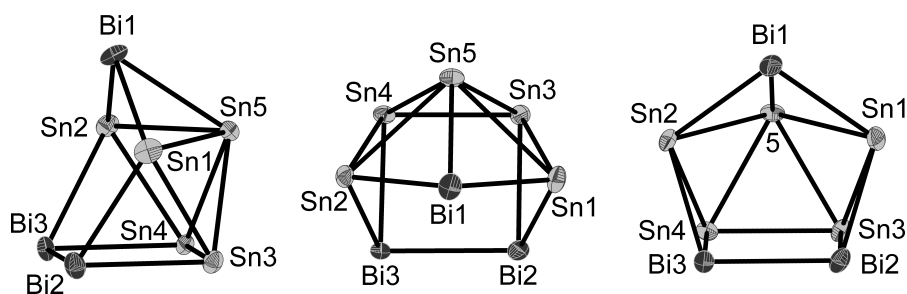
dieser zu entnehmen wurde die Struktur in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *P*3c1 gelöst und verfeinert. Der Flack-Parameter verfeinerte auf einen Wert von 0.031(2). Mit Hilfe des Programmes TwinRotMat (Platon) konnte das Zwillingsgesetz (1 0 0) (1 –1 0) (0 0 –1) gefunden werden, jedoch lag hier der abgeschätzte BASF bei nur 0.06. Nach mehreren Verfeinerungszyklen konvergierte dieser innerhalb des Fehlers zu 0, sodass auf das Zwillingsgesetz verzichtet wurde. Die Kohlenstoffatome des Kronenethers mussten mit EADP-Constraints versehen werden. Auf die Konstruktion der Wasserstoffatome

## 6.8 $[Cs@[18]Krone-6]_3[Sn_5Bi_3] \cdot 7NH_3$ (4)

freier Ammoniakmoleküle wurde verzichtet, da der Differenzfourierkarte keine Hinweise auf deren Lage entnommen werden konnten.

### 6.8.2 Strukturbeschreibung

Die Verbindung  $[Cs@[18]Krone-6]_3[Sn_5Bi_3] \cdot 7NH_3$  enthält das bisher noch nicht charakterisierte  $[Sn_5Bi_3]^{3-}$ -Anion. Dieses ist in Abbildung 6.24 dargestellt und leitet sich formal vom  $[Sn_9]^{4-}$ -Anion ab. Geht man von einem  $[Sn_9]^{4-}$ -Käfig mit einfach überkappter qua-



**Abbildung 6.24** – Darstellung des  $[Sn_5Bi_3]^{3-}$ -Anions; **links**: Seitenansicht, **mittig**: Ansicht von oben, **rechts**: Blick auf die offene Fünfecksfläche, Sn5 ohne Elementsymbol nummeriert

dratisch antiprismatischer Struktur aus, so wird aus der überkappten Vierecksfläche ein Atom entfernt. In der entstehenden geknickten Fünfecksfläche werden die zwei Zinnatome der basalen Fläche sowie das überkappende Zinnatom durch Bismut substituiert. Die Ladung reduziert sich dabei auf  $-3$ . Eine ausführliche Diskussion der elektronischen Struktur wird in Kapitel 6.12 gegeben. Die einzelnen Bindungslängen innerhalb des Anions sind in Tabelle 6.13 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die homoatomaren

**Tabelle 6.13** – Bindungslängen des  $[Sn_5Bi_3]^{3-}$ -Anions in  $[Cs@[18]Krone-6]_3[Sn_5Bi_3] \cdot 7NH_3$

A–A	$d / \text{\AA}$	A–A	$d / \text{\AA}$	A–A	$d / \text{\AA}$
Sn1–Sn3	3.011(2)	Sn3–Sn5	3.030(2)	Sn2–Bi3	2.970(2)
Sn1–Sn5	3.200(2)	Sn4–Sn5	3.015(2)	Sn3–Bi2	2.977(2)
Sn2–Sn4	2.980(2)	Sn1–Bi1	2.927(2)	Sn4–Bi3	2.992(2)
Sn2–Sn5	3.193(2)	Sn1–Bi2	2.957(2)	Sn5–Bi1	2.982(2)
Sn3–Sn4	2.985(2)	Sn2–Bi1	2.920(2)	Bi2–Bi3	3.029(1)

Zinnbindungen mit  $2.980(2) \text{\AA}$ – $3.200(2) \text{\AA}$  teils sogar länger als die homoatomare Bismutbindung mit  $3.029(1) \text{\AA}$  sind. Bedingt wird die Aufweitung der Zinnbindungen durch

Mehrzentrenbindungsanteile in diesem Gerüstteil. Die Aufweitung steht in Übereinstimmung mit den in  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Anionen gefundenen Bindungslängen von bis zu 3.4 Å [145–149]. Der Durchschnittswert der Sn–Bi-Bindungen liegt bei 2.961 Å. Tendenziell sind die Bindungen zum überkappenden Atom Bi1 etwas kürzer als die Bindungen zu den basalen Bismutatomen. Die Diagonalenlängen in der Grundfläche ergeben sich zu  $d(\text{Sn3–Bi3}) = 4.281(2)$  Å und  $d(\text{Sn4–Bi2}) = 4.191(2)$  Å. Der Quotient  $d = d(\text{Sn3–Bi3})/d(\text{Sn4–Bi2})$  beträgt 1.02. Damit ist die Vierecksfläche trotz der unterschiedlichen Atomsorten nahezu quadratisch gebaut. Ebenso hat das im Vergleich zum  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Anion fehlende Atom auf die Geometrie der Grundfläche keinen merklichen Einfluss. Im Gegensatz dazu ist der Abstand der Zinnatome Sn1 und Sn2 deutlich auf 4.648(2) Å aufgeweitet. Die Höhe  $h$  des Clusters gemessen von Bi1 zur Grundfläche beträgt 4.206(1) Å und liegt damit genau im Bereich der Höhen von  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$  und  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$ . Legt man eine Ausgleichsebene durch die Atome Sn1–Bi1–Sn2 sowie Sn1–Bi2–Bi3–Sn2, so schließen diese Flächen einen Winkel  $\beta_F = 40.31(7)^\circ$  ein.

Entsprechend der dreifach negativen Ladung des  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Anions koordiniert dieses an drei  $[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]^+$ -Komplexe, wie in Abbildung 6.25 dargestellt. Cs1 ist vor der

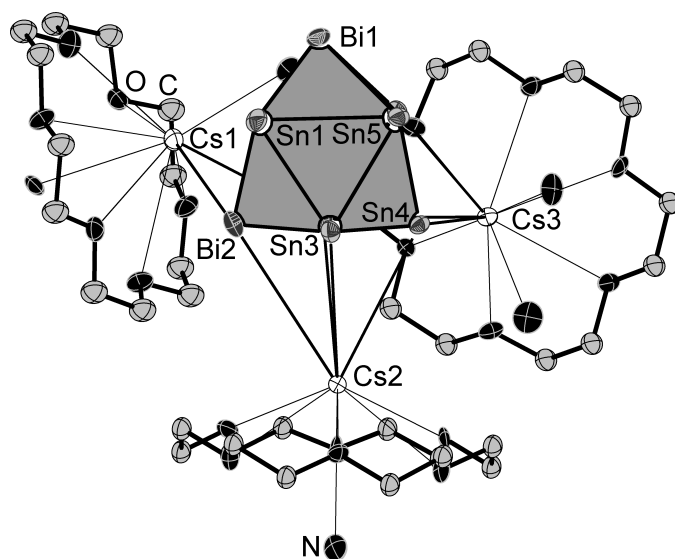
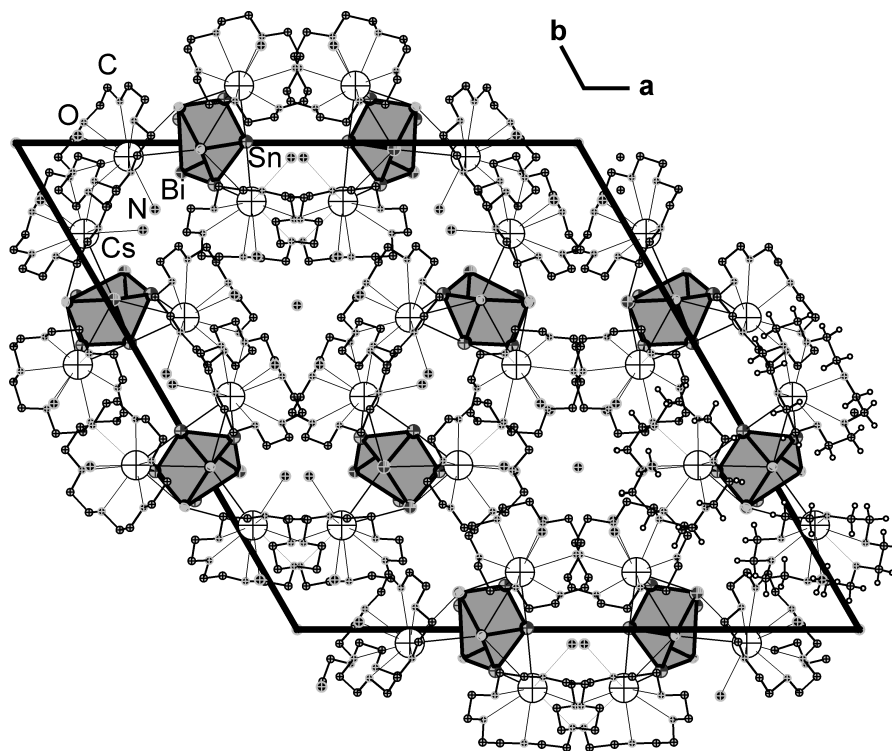


Abbildung 6.25 – Koordinationsumgebung des  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Anions

offenen Fünfecksfläche lokalisiert und überlappt die Bi–Bi-Bindung mit Abständen von 3.964(2) Å und 4.128(2) Å. Abgesehen von der elektrostatischen Anziehung sind Wechselwirkungen von Cs1 mit den verbleibenden Atomen Bi1, Sn1 und Sn2 der offenen Fünfecksfläche ausgeschlossen. Der minimale Abstand beträgt 5.230(2) Å zu Bi1. Dies

## 6.8 $[Cs@[18]Krone-6]_3[Sn_5Bi_3] \cdot 7NH_3$ (4)

ist bereits eine Überschreitung der Summe der VdW-Radien ( $r_{Cs} = 2.72 \text{ \AA}$ ,  $r_{Bi} = 1.82 \text{ \AA}$  [144]) von über 15 %. Cs3 überlappt die Dreiecksfläche Sn2–Sn4–Bi2, über die Grundfläche koordiniert der Käfig  $\eta^4$ -artig an Cs2. Die Abstände variieren hier zwischen  $4.034(2) \text{ \AA}$  und  $4.379(2) \text{ \AA}$ . Durch die Größe der Cäsiumkationen und die elektrostatische Anziehung des Anions werden diese im Mittel um  $1.54 \text{ \AA}$  aus der Kronenetherebene ausgelenkt. Zusätzlich zur Chelatisierung durch [18]Krone-6 erfahren Cs1 und Cs3 zwei Kontakte und Cs2 einen Kontakt zu Ammoniakmolekülen mit Abständen von  $3.25(2) \text{ \AA}$ – $3.69(2) \text{ \AA}$ . Die verbleibenden Ammoniakmoleküle befinden sich als freies Kristallammoniak in der Zelle. Abbildung 6.26 stellt einen Ausschnitt der Struktur mit Blick entlang der kristallographischen  $c$ -Achse dar.



**Abbildung 6.26** – Ausschnitt aus der Struktur von  $[Cs@[18]Krone-6]_3[Sn_5Bi_3] \cdot 7NH_3$  mit Blickrichtung entlang  $c$ ; alle Atome isotrop, H-Atome nicht dargestellt



## 6.9 [K@[18]Krone-6]<sub>1.5</sub>[Cs@[18]Krone-6] [Cs@([18]Krone-6)<sub>2</sub>]<sub>0.5</sub>[Sn<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>] · 3.98 NH<sub>3</sub> (5)

### 6.9.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Verbindung **5** wurde ebenfalls durch Extraktion von CsSnBi erhalten. Nach anfänglicher Lösung der Phase wurde im Argongegenstrom K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] zugegeben. Die genauen Einwaagen sind Tabelle 4.1 zu entnehmen. Verbindung **5** konnte nach mehreren Monaten in Form schwarzer Kristalle isoliert und charakterisiert werden.

Die gesammelten Daten zu Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung sind Tabelle 6.14 zu entnehmen. Auffällig an dieser Struktur ist der hohe Grad an Lagefehlordnung

**Tabelle 6.14 – 5 – Daten der Einkristallstrukturanalyse**

<b>Summenformel</b>	C <sub>42</sub> H <sub>96</sub> Bi <sub>3</sub> Cs <sub>1.5</sub> K <sub>1.5</sub> N <sub>3.98</sub> O <sub>21</sub> Sn <sub>5</sub>	<b>Temperatur</b>	123(1) K
$M_r$	2471.35 g·mol <sup>-1</sup>	<b><i>F</i>(000)</b>	2308.0
<b>Kristallgröße</b>	0.23×0.15×0.12 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	39236
<b>Kristallform</b>	Block	<b>unabhängige Reflexe</b>	1452
<b>Kristallfarbe</b>	schwarz	<b>2<math>\Theta</math>-Bereich</b>	6.49° – 51.93°
<b>Kristallsystem</b>	triklin	<b>Completeness</b>	99.73 %
<b>Raumgruppe</b>	$P\bar{1}$ (Nr. 2)		–14 ≤ $h$ ≤ 14
$\mu$	9.652 mm <sup>-1</sup>	<b><i>hkl</i>-Bereich</b>	–21 ≤ $k$ ≤ 21
$\rho$	2.221 g·cm <sup>-3</sup>		–22 ≤ $l$ ≤ 22
$a$	12.01257(17) Å	<b>H-Atome</b>	constraint
$b$	17.4378(3) Å	$R_{int}$	0.022
$c$	18.4843(4) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	gaussian
$\alpha$	81.9346(17)°	$T_{min}, T_{max}$	0.292, 0.539
$\beta$	74.6066(15)°	<b><math>R1, wR2</math> (alle Reflexe)</b>	0.049, 0.093
$\gamma$	86.2923(14)°	<b><math>R1, wR2</math> (<math>I \geq 2\sigma(I)</math>)</b>	0.041, 0.088
$V$	3694.62(12) Å <sup>3</sup>	$S$	1.037
$Z$	2	<b>Parameter/Restraints</b>	984/0
<b>Gerät</b>	SuperNova (Mo)	$\Delta\rho_{max}$	5.91 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Strahlung</b>	MoK $\alpha$ , $\bar{\lambda}$ = 0.71073 Å	$\Delta\rho_{min}$	–3.42 e·Å <sup>-3</sup>

der vorhandenen Strukturelemente. Aus dem Beugungsbild und dem reziproken Raum ergaben sich keine Hinweise auf das Vorhandensein einer weiteren Kristallkomponente. Aufgrund der triklinen Zelle kann die Fehlordnung auch nicht durch eine zu hohe Symmetrie der Zellaufstellung verursacht sein. Die Struktur wurde sowohl für Raumgruppe  $P1$  als auch für  $P\bar{1}$  verfeinert, jedoch hatte dies keinerlei Auswirkungen auf die vorhandene Fehlordnung. Von der Lagefehlordnung sind das Anion [Sn<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>]<sup>3–</sup>, ein

## 6.9 $[K@[18]\text{Krone-6}]_{1.5}[\text{Cs}_{1.5}@([18]\text{Krone-6})_2][\text{Sn}_5\text{Bi}_3] \cdot 3.98 \text{NH}_3$ (**5**)

Ammoniakmolekül sowie zwei [18]Krone-6-Komplexe betroffen. Für jedes dieser Strukturelemente wurde zur Modellierung der Fehlordnung mit einer eigenen freien Variable gearbeitet. Zusätzlich tritt aus sterischen Gründen noch eine Unterbesetzung eines weiteren Ammoniakmoleküls auf, dessen Besetzung an die freie Variable des Anions gekoppelt wurde. Die Kohlenstoffatome der fehlgeordneten Kronenethermoleküle mussten größtenteils mit EADP-Constraints versehen werden. In der Differenzfourierkarte konnten die Wasserstoffatome freier Ammoniakmoleküle nicht lokalisiert werden, eine geometrische Konstruktion wurde deshalb nicht vorgenommen.

### 6.9.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Struktur enthält neben dem  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Anion einhalb  $[K@[18]\text{Krone-6}]^+$ -Komplexe, einen  $[\text{Cs}@([18]\text{Krone-6})]^+$ -Komplex und einen halben  $[\text{Cs}@([18]\text{Krone-6})_2]^+$ -Komplex als kationische Komponenten sowie fünf Ammoniakmoleküle, von welchen eines nur zu 50 % und eines zu 48.01(8) % besetzt ist. Die jeweiligen Kalium- und Cäsiumpositionen weisen keine Mischbesetzung auf.

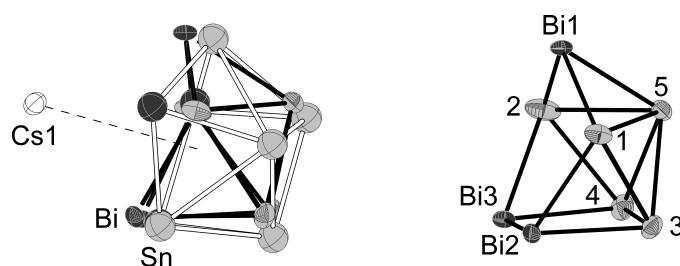
Der Aufbau des  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Anions ist mit demjenigen aus Verbindung **4** identisch und wird daher nicht mehr im Detail diskutiert. Die für diese Struktur ermittelten Bindungslängen sind in Tabelle 6.15 wiedergegeben. Da das Besetzungsverhältnis des  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -

**Tabelle 6.15** – Bindungslängen des  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Anions in **5**

A–A	$d / \text{\AA}$	A–A	$d / \text{\AA}$	A–A	$d / \text{\AA}$
Sn1–Sn3	3.024/3.020(2)	Sn3–Sn5	3.050/2.976(2)	Sn2–Bi3	2.876/2.968(6)
Sn1–Sn5	3.226/3.259(2)	Sn4–Sn5	3.026/2.987(2)	Sn3–Bi2	3.001/3.011(2)
Sn2–Sn4	3.027/3.019(5)	Sn1–Bi1	2.941/2.898(1)	Sn4–Bi3	2.976/2.991(2)
Sn2–Sn5	3.249/3.301(5)	Sn1–Bi2	2.964/2.919(2)	Sn5–Bi1	2.975/2.924(1)
Sn3–Sn4	2.998/2.971(2)	Sn2–Bi1	2.908/2.943(6)	Bi2–Bi3	2.984/3.025(4)

Käfigs bei A : B = 51.99(8) % : 48.01(8) % liegt, tritt keine deutlich dominierende Komponente auf, so dass die Bindungslängen beider Komponenten berücksichtigt wurden. Im Allgemeinen stimmen trotz der Fehlordnung die hier gefundenen Bindungslängen gut mit denjenigen aus  $[\text{Cs}@([18]\text{Krone-6})_3][\text{Sn}_5\text{Bi}_3] \cdot 7 \text{NH}_3$  überein. Die Fehlordnung des Clusters entspricht näherungsweise einer Rotation um die Verbindungsachse zwischen dem überkappenden Cäsiumatom Cs1 und dem Zentroid der offenen Fünfecksfläche. Da keine weiteren stabilisierenden Kation-Anion-Kontakte auftreten, ist diese Art der Fehl-

ordnung zu erwarten, denn durch die Rotation bleibt die offene Fünfecksfläche stets mit etwa gleichem Abstand dem Cs1 zugewandt und die wirkenden elektrostatischen Kräfte dürften sich damit für die verschiedenen Positionen des Anions kaum unterscheiden. Abbildung 6.27 zeigt die auftretende Lagefehlordnung des Clusters unter Einbeziehung der Überkappung durch das Cs1-Kation sowie eine einzelne Anionenkomponente. In Überein-



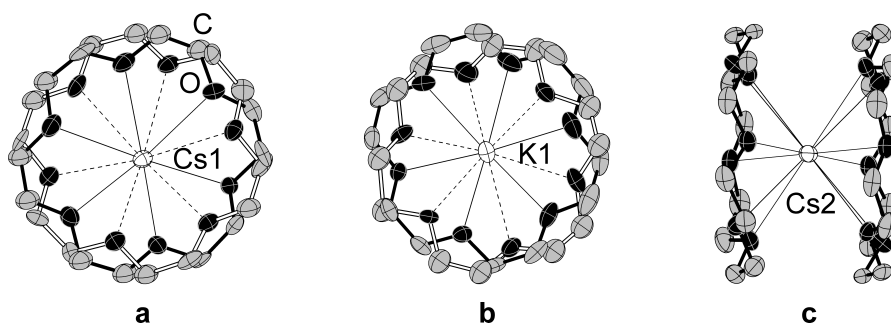
**Abbildung 6.27** – links: Fehlordnung des  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ , dargestellt mit leeren und gefüllten Bindungen, sowie isotropen und anisotropen Auslenkungsellipsoiden; rechts: Darstellung einer  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Komponente; Zinnatome ohne Elementsymbol nummeriert

stimmung mit  $[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]_3[\text{Sn}_5\text{Bi}_3] \cdot 7\text{NH}_3$  ist die Grundfläche des Anions nahezu quadratisch gebaut, für Komponente A ergibt sich  $d$  zu 1.06, für Komponente B zu 1.00. Der Abstand zwischen den Atomen Sn1–Sn2 der Komponente A bzw. Sn1A–Sn2A der Komponente B ist auf 4.587(5) Å bzw. 4.654(2) Å aufgeweitet. Ebenso werden eine ähnliche Höhe  $h$  mit 4.245(7) Å für A und 4.205(1) Å für B gefunden. Der Winkel  $\beta_F$  zwischen den Ausgleichsebenen durch die Atome Sn1–Bi1–Sn2 und Sn1–Bi2–Bi3–Sn2 ist jedoch deutlich auf 34.83(1)° für A und 32.00(7)° für B verkleinert. Dies entspricht im Vergleich zu 40.31(7)° in Verbindung  $[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]_3[\text{Sn}_5\text{Bi}_3] \cdot 7\text{NH}_3$  einer Verkleinerung um 14 % bzw. 21 % und hängt mit der stärkeren Wechselwirkungen zu Cs1 zusammen.

Wie bereits angedeutet, wird die offene Fünfecksfläche des  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Käfigs von dem  $[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]^+$ -Komplex überkappt. Die Cs1–Bi-Abstände liegen unter Einbeziehung beider Komponenten im Bereich von 3.783(1) Å–4.103(2) Å und damit innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien der einzelnen Atome ( $r_{\text{Cs}} = 2.72$  Å,  $r_{\text{Bi}} = 1.82$  Å [144]). Für die Atome Sn1/Sn2 bzw. Sn1A/Sn2A wurden folgende Abstände gefunden: 4.653(1) Å/4.086(5) Å bzw. 4.530(2) Å/4.4686(2) Å. Nur der kurze Kontakt zu Sn1 mit 4.086(5) Å liegt innerhalb der VdW-Radien ( $r_{\text{Sn}} = 1.58$  Å [144]) der beteiligten Atome. Für die anderen Zinnatome ist von überwiegend elektrostatischen Wechselwirkungen auszugehen. Der um das Cs1-Kation befindliche Kronenether ist durch eine Rotation um ca. 30° fehlgeordnet, wie in Abbildung 6.28a dargestellt. Die Besetzung verfeinert hier auf 54.2(6) % : 45.8(6) %. Dies entspricht in etwa dem Fehlordnungsverhältnis der anionischen Komponente. Ein Zusammenhang bzw. eine gegenseitige Beeinflussung der beiden

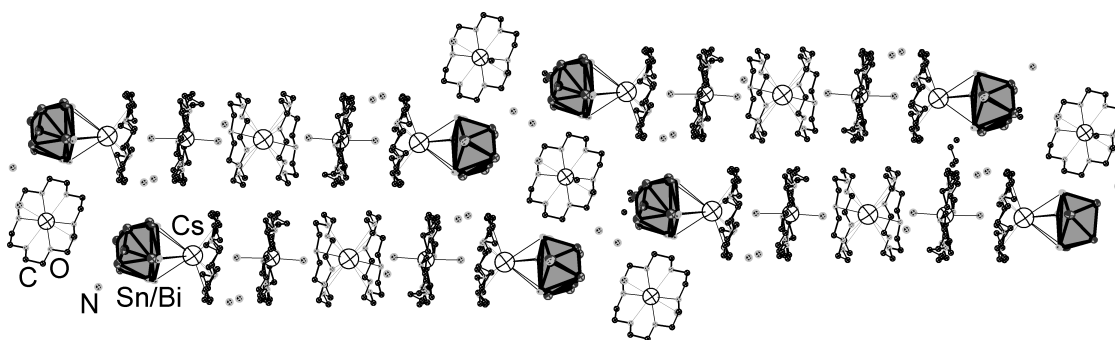
## 6.9 $[K@[18]Krone-6]_{1.5}[Cs_{1.5}@([18]Krone-6)_2][Sn_5Bi_3] \cdot 3.98 NH_3$ (**5**)

Orientierungen ist daher wahrscheinlich. Cs1 ist aus der Ebene des Kronenethers um ca. 1.55 Å ausgelenkt. Wie in Abbildung 6.28b zu erkennen, ist auch der Kronenether um K1 lagefehlgeordnet. Hier beträgt die Rotation in etwa 25° und das Besetzungsverhältnis 75.2(7) % : 24.8(7) %. Ein Zusammenhang mit der Fehlordnung des Clusters oder des Kronenethers um Cs1 ist aufgrund der stark abweichenden Werte nicht zu erwarten. Eine Auslenkung des Kaliumkations aus der Kronenetherebene erfolgt weder für K1 noch für K2. Die Koordinationssphäre der Kaliumatome wird in beiden Fällen durch Kontakte zu zwei Ammoniakmolekülen abgesättigt. Die K–N-Abstände betragen hier 2.815(6) Å–2.917(7) Å. Cs2 wird sandwichartig von zwei Kronenethermolekülen koordiniert und liegt dabei 2.004(2) Å von beiden Kronenetherebenen entfernt, wie in Abbildung 6.28c gezeigt. Die räumliche Anordnung der einzelnen Strukturbestandteile ergibt symmetrische Stapel,



**Abbildung 6.28** – a) Fehlordnung des Kronenethers um Cs1 b) Fehlordnung des Kronenethers um K1 c) sandwichartige Koordination um Cs2; Fehlordnung als leere/gefüllte bzw. gestrichelte/durchgezogene Bindungen dargestellt; Wasserstoffatome nicht abgebildet

wie in Abbildung 6.29 zu erkennen. Über und unter der Ebene des  $[Cs@([18]Krone-6)_2]$ -Komplexes folgt zunächst je ein fehlgeordneter  $[K@[18]Krone-6] \cdot 2 NH_3$ -Komplex und anschließend der mit  $[Cs@[18]Krone-6]^+$  überkappte Cluster. Letzterer terminiert die



**Abbildung 6.29** – Stapelstruktur in **5**; Atome isotrop dargestellt

*6 Einkristallstrukturanalysen und quantenchemische Rechnungen an erhaltenen  
Zinnbismutid-Verbindungen*

Stapel. Die einzelnen Stapel liegen in der Ebene verschoben nebeneinander. Die freien Ammoniakmoleküle und der nicht fehlgeordnete  $[K@[18]Krone-6]^+$ -Komplex füllen die Lücken zwischen den Stapeln. Entlang der dritten Raumrichtung liegen die Stapel in den Lücken zwischen den Stapeln der darunter- und darüberbefindlichen Ebene.

## 6.10 [Na@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Na(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Sn<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>] · 14 NH<sub>3</sub> (6)

### 6.10 [Na@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Na(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Sn<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>] · 14 NH<sub>3</sub> (6)

#### 6.10.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die für diesen Ansatz verwendete Festkörperphase NaSnBi<sub>3</sub> konnte nicht aus der Tantalampulle isoliert werden, so dass der Deckel der Ampulle mit anhaftendem Produkt zusammen mit DB[18]Krone-6 im Schlenkkolben vorgelegt wurde (siehe dazu Tabelle 4.1). Durch die Kondensation von Ammoniak löste sich die Festkörperphase im Verlauf mehrerer Tage teilweise vom Deckel ab. Dies zeigte sich durch die Bildung einer dunklen rot-braunen Lösung. Durch einen Mikroriss im Kolben entwich der einkondensierte Ammoniak jedoch allmählich bis schließlich nur noch ein schwarzer öartiger Bodensatz zurückblieb. Aus diesem konnten schwarze Einkristalle von Verbindung **6** isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden.

Tabelle 6.16 enthält die gesammelten Daten zu Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung von [Na@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Na(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Sn<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>] · 14 NH<sub>3</sub>. Die anfängliche Struk-

**Tabelle 6.16** – [Na@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Na(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Sn<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>] · 14 NH<sub>3</sub> – Daten der Einkristallstrukturanalyse

<b>Summenformel</b>	C <sub>40</sub> H <sub>108</sub> Bi <sub>3</sub> N <sub>20</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>12</sub> Sn <sub>5</sub>	<b>Temperatur</b>	123(1) K
<i>M<sub>r</sub></i>	2350.82 g·mol <sup>-1</sup>	<b><i>F</i>(000)</b>	2232.0
<b>Kristallgröße</b>	0.23×0.17×0.14 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	99014
<b>Kristallform</b>	Block	<b>unabhängige Reflexe</b>	14410
<b>Kristallfarbe</b>	schwarz	<b>2θ-Bereich</b>	6.48° – 133.94°
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	<b>Completeness</b>	99.99 %
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 4)		–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15
<i>μ</i>	25.932 mm <sup>-1</sup>	<b><i>hkl</i>-Bereich</b>	–26 ≤ <i>k</i> ≤ 26
<i>ρ</i>	1.985 g·cm <sup>-3</sup>		–16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
<i>a</i>	13.1714(1) Å	<b>H-Atome</b>	constraint
<i>b</i>	21.8929(1) Å	<i>R<sub>int</sub></i>	0.094
<i>c</i>	13.9365(1) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	gaussian
<i>α</i>	90°	<i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	0.053, 0.204
<i>β</i>	101.783(1)°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (alle Reflexe)</b>	0.077, 0.206
<i>γ</i>	90°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))</b>	0.072, 0.197
<i>V</i>	3934.05(5) Å <sup>3</sup>	<i>S</i>	1.041
<i>Z</i>	2	<b>Parameter/Restraints</b>	832/13
<b>Gerät</b>	SuperNova (Cu)	<i>Δρ<sub>max</sub></i>	3.68 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Strahlung</b>	CuK <sub>α</sub> , <i>λ</i> = 1.54184 Å	<i>Δρ<sub>min</sub></i>	–1.90 e·Å <sup>-3</sup>

turlösung erfolgte in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*m*. Hier lag eine Fehlordnung des [Sn<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>-Anions vor. Durch die Spiegelebene *m* lagen die Besetzungsfaktoren bei 50 % für jede Komponente. Zusätzlich trat ein annähernd oktaedrischer

Natriumhexamminkomplex auf, bei welchem zwei Stickstoffatome auf der Spiegelebene  $m$  zu liegen kamen, so dass nach Ausführung der Symmetrioperation ein zweikerniger Komplex der Summenformel  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_3)_{2/2}]_2^+$  entstand. In diesem wurden bei freier Verfeinerung aller Atomlagen nur eine 50 %-ige Besetzung der Natriumkationen gefunden, während die Ammoniakmoleküle alle auf eine Besetzung nahe 100 % verfeinerten. Der Erhalt der oktaedrischen Ammoniakstruktur ohne Komplexkation ist jedoch sehr unwahrscheinlich, so dass von einer zu hohen Raumgruppensymmetrie ausgegangen werden musste. Es erfolgte ein Symmetriestieg zu Raumgruppe  $P2_1$ . Die Fehlordnung des Anions blieb bestehen und wurde über eine freie Variable beschrieben. Das Besetzungsverhältnis A : B ergab 45.33(1) % : 54.67(1) %. Alle Positionen des Hexamminkomplexes sind vollständig besetzt. Der Flack-Parameter verfeinerte auf ca. 50 %, so dass eine racemische Verzwilligung vorlag. Das entsprechende Zwillingsgesetz  $(-1\ 0\ 0)\ (0\ -1\ 0)\ (0\ 0\ -1)$  wurde eingeführt (BASF: 0.49(2)). Zwei Kohlenstoffatome des Dibenzokronenethermoleküls mussten mit ISOR-Befehlen versehen werden. Auf die geometrische Konstruktion der H-Atome freier Ammoniakmoleküle wurde verzichtet.

### 6.10.2 Strukturbeschreibung

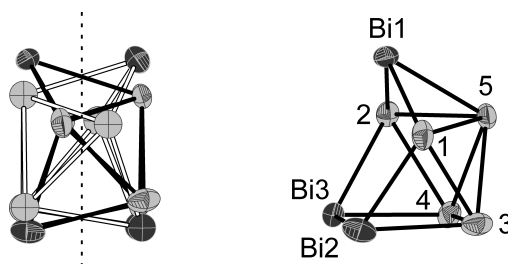
Wie bereits erwähnt, ist das  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Anion dieser Verbindung fehlgeordnet. Die zwei Komponenten können durch eine Spiegelebene ineinander überführt werden. Diese ist in Abbildung 6.30 als gestrichelte Linie dargestellt. Tabelle 6.17 enthält die Bindungslängen beider Komponenten. Diese stimmen sehr gut mit den beiden bereits beschriebenen

**Tabelle 6.17** – Bindungslängen des  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Anions in **6**

A–A	$d / \text{\AA}$	A–A	$d / \text{\AA}$	A–A	$d / \text{\AA}$
Sn1–Sn3	2.967/3.021(6)	Sn3–Sn5	3.005/3.187(6)	Sn2–Bi3	2.981/2.885(4)
Sn1–Sn5	3.184/3.092(4)	Sn4–Sn5	3.051/3.171(7)	Sn3–Bi2	3.008/2.943(7)
Sn2–Sn4	2.972/3.063(6)	Sn1–Bi1	2.957/2.927(4)	Sn4–Bi3	2.957/2.982(8)
Sn2–Sn5	3.093/3.213(5)	Sn1–Bi2	2.982/2.943(4)	Sn5–Bi1	3.014/2.994(3)
Sn3–Sn4	2.929/2.939(6)	Sn2–Bi1	2.924/2.977(4)	Bi2–Bi3	2.995/2.983(4)

Verbindungen **4** und **5** überein. Das Diagonalenverhältnis  $d$  errechnet sich zu 1.04 für Komponente A und 1.02 für Komponente B, beide Grundflächen sind daher wieder nahezu quadratisch gebaut. Der Abstand der Zinnatome Sn1–Sn2 beträgt 4.668(4) Å für A und 4.690(3) Å für B, die Höhe  $h$  hat einen Wert von 4.153(2) Å bzw. 4.122(3) Å. Der

6.10  $[\text{Na}@DB[18]\text{Krone-6}]_2[\text{Na}(\text{NH}_3)_6][\text{Sn}_5\text{Bi}_3] \cdot 14\text{NH}_3$  (6)



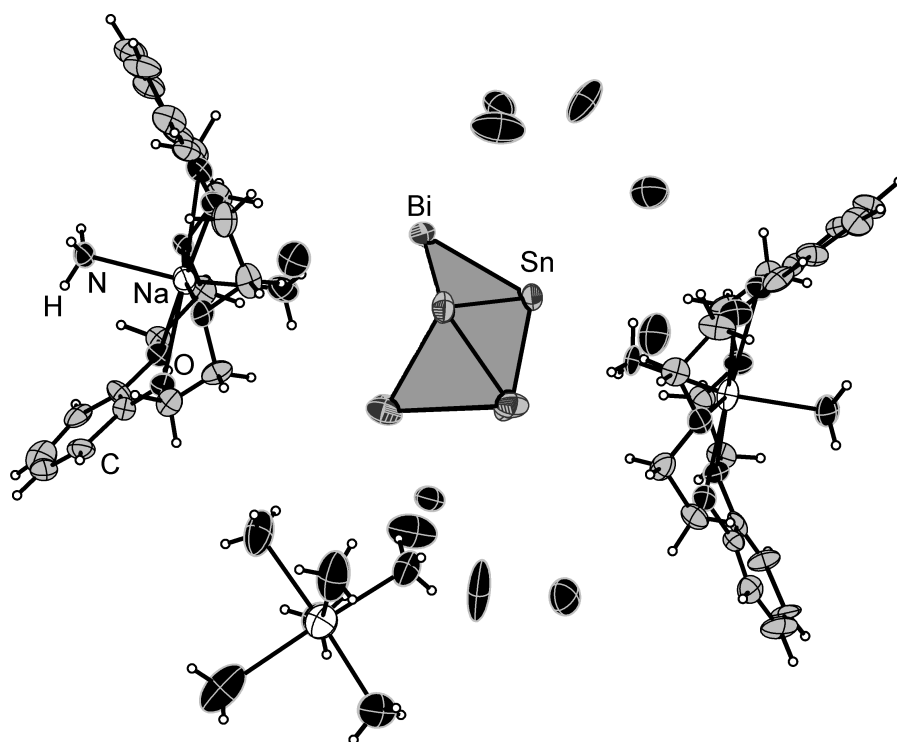
**Abbildung 6.30** – links: Fehlordnung des  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Anions in **6**; Fehlordnung als gefüllte und leere Bindungen sowie anisotrope und isotrope Auslenkungsellipsoide dargestellt rechts: Darstellung von Komponente A; Zinnatome ohne Elementsymbol nummeriert

von den Ausgleichsflächen eingeschlossene Winkel  $\beta_F$  beträgt im Fall von Komponente A  $47.34(2)^\circ$  und im Fall von Komponente B  $48.68(2)^\circ$ . Während die Parameter  $d$  und  $h$  in typischen Bereichen für dieses Anion liegen, weicht der Winkel  $\beta_F$  stark ab. Im Vergleich zum Winkel des nicht fehlgeordneten  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Clusters entspricht dies einer Aufweitung um 17 % bzw. 21 % und passt durch die fehlende Wechselwirkung mit Gegenionen genau ins Bild.

Die zwei  $\text{Na}^+$ -Ionen Na1 und Na2 werden durch DB[18]Krone-6-Moleküle chelatisiert. Eine Auslenkung der Kationen aus der Ebene unterbleibt. Zur Absättigung der Koordinationsumgebung werden je zwei Kontakte zu Ammoniakmolekülen im Abstand zwischen  $2.36(2) \text{ \AA}$  und  $2.45(2) \text{ \AA}$  ausgebildet. Na3 liegt als Hexamminkomplex vor, dessen oktaedrische Struktur jedoch deutlich verzerrt ist. Die Bindungslängen liegen für die Atome N1, N2, N4–N6 zwischen  $2.41(2) \text{ \AA}$  und  $2.63(2) \text{ \AA}$ . Die Bindung zu N3 ist deutlich auf  $2.86(3) \text{ \AA}$  aufgeweitet. Die verbleibenden zehn Ammoniakmoleküle treten als freies Kristallammoniak in der Zelle auf. Abbildung 6.31 zeigt die asymmetrische Einheit der Verbindung.



6 Einkristallstrukturanalysen und quantenchemische Rechnungen an erhaltenen  
Zinnbismutid-Verbindungen



**Abbildung 6.31** – Asymmetrische Einheit von  $[\text{Na@DB[18]Krone-6}]_2[\text{Na}(\text{NH}_3)_6][\text{Sn}_5\text{Bi}_3] \cdot 14 \text{NH}_3$

## 6.11 [Cs@[2.2.2]crypt]<sub>6</sub>[Sn<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>]<sub>2</sub> · 9.53 NH<sub>3</sub> (7)

### 6.11.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung [Cs@[2.2.2]crypt]<sub>6</sub>[Sn<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>]<sub>2</sub> · 9.53 NH<sub>3</sub> konnte durch die Extraktion der Festkörperphase CsSnBi mit flüssigem Ammoniak in Anwesenheit von [2.2.2]crypt gewonnen werden. Die Einwaagen können Tabelle 4.1 entnommen werden.

Tabelle 6.18 zeigt die Daten zu Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung von **7**. Die Struktur enthält zwei symmetrieunabhängige [Sn<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>-Anionen, die beide lagefehlgeordnet sind. Die einzelnen Komponenten A/C bzw. B/D wurden über je eine

**Tabelle 6.18** – [Cs@[2.2.2]crypt]<sub>6</sub>[Sn<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>]<sub>2</sub> · 9.53 NH<sub>3</sub> – Daten der Einkristallstrukturanalyse

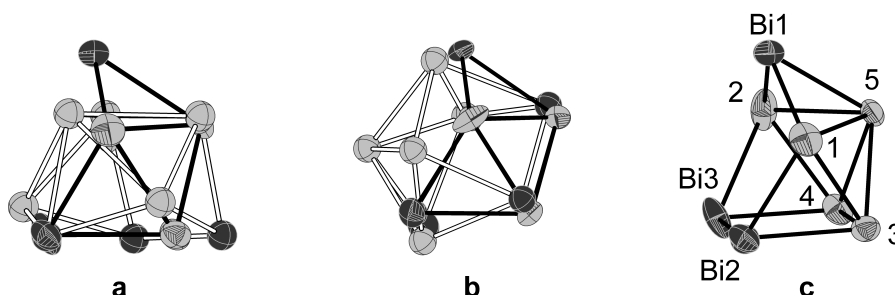
<b>Summenformel</b>	C <sub>108</sub> H <sub>244.5</sub> Bi <sub>6</sub> Cs <sub>6</sub> N <sub>21.53</sub> O <sub>36</sub> Sn <sub>10</sub>	<b>Temperatur</b>	123(1) K
<i>M<sub>r</sub></i>	5659.43 g·mol <sup>-1</sup>	<b><i>F</i>(000)</b>	10637.0
<b>Kristallgröße</b>	0.22×0.15×0.07 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	125732
<b>Kristallform</b>	Block	<b>unabhängige Reflexe</b>	30685
<b>Kristallfarbe</b>	schwarz	<b>2Θ-Bereich</b>	6.27° – 124.60°
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	<b>Completeness</b>	99.89 %
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (Nr. 14)		–17 ≤ <i>h</i> ≤ 18
<i>μ</i>	32.586 mm <sup>-1</sup>	<b><i>hkl</i>-Bereich</b>	–22 ≤ <i>k</i> ≤ 21
<i>ρ</i>	2.132 g·cm <sup>-3</sup>		–69 ≤ <i>l</i> ≤ 70
<i>a</i>	15.5234(2) Å	<b>H-Atome</b>	constraint
<i>b</i>	19.0790(3) Å	<i>R<sub>int</sub></i>	0.085
<i>c</i>	59.6411(7) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	analytical
<i>α</i>	90°	<i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	0.045, 0.315
<i>β</i>	93.470(1)°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (alle Reflexe)</b>	0.100, 0.200
<i>γ</i>	90°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))</b>	0.068, 0.186
<i>V</i>	17631.6(4) Å <sup>3</sup>	<i>S</i>	0.956
<i>Z</i>	4	<b>Parameter/Restraints</b>	1890/0
<b>Gerät</b>	Gemini R Ultra	<i>Δρ<sub>max</sub></i>	5.21 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Strahlung</b>	CuK <sub>α</sub> , <i>λ</i> = 1.54184 Å	<i>Δρ<sub>min</sub></i>	–2.90 e·Å <sup>-3</sup>

freie Variable verknüpft. Die sich ergebenden Besetzungsverhältnisse liegen bei A : C = 83.49(14) % : 16.51(14) % bzw. B : D = 67.81(14) % : 32.19(14) %. Für die Komponenten C und D mussten EADP-Constraints gesetzt werden. Durch die räumliche Nähe zu einem der Anionen ist auch ein [Cs@[2.2.2]crypt]<sup>+</sup>-Komplex fehlgeordnet, dieser wurde mit in die freie Variable aufgenommen und weist damit ebenfalls ein Besetzungsverhältnis von 67.81(14) % : 32.19(14) % auf. Die niedriger besetzte Kryptand-Komponente musste unter Zuhilfenahme des rigid-body-Modells beschrieben werden und konnte nur isotrop und mit EADP-Constraints verfeinert werden. Auf die geometrische Konstruktion der

Wasserstoffatome wurde verzichtet. Ebenfalls durch die Lagefehlordnung bedingt ist die Fehlordnung eines Ammoniakmoleküls (67.81(14) % : 32.19(14) %) sowie die Unterbesetzung von vier Ammoniakmolekülen mit 67.81(14) % und einem Ammoniakmolekül mit 32.19(14) %. Ein weiteres Ammoniakmolekül zeigt eine davon unabhängige Lagefehlordnung mit einer Besetzung von 54.68(14) % : 46.32(14) %. Da die Differenzfourierkarte keine Hinweise auf die Lage der Wasserstoffatome lieferte, wurde mit Ausnahme von N16, auf die geometrische Konstruktion der H-Atome der Ammoniakmoleküle verzichtet.

### 6.11.2 Strukturbeschreibung

Wie bereits in Kapitel 6.11.1 beschrieben, tritt eine Lagefehlordnung der beiden symmetrieunabhängigen  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Anionen auf. Ein Unterschied besteht dabei nicht nur in den Besetzungsverhältnissen, sondern auch in der Art der Verkippung der jeweiligen Komponenten zueinander, wie in Abbildung 6.32a und 6.32b gezeigt. Dabei ist die Haupt-



**Abbildung 6.32** – a) Fehlordnung Komponenten A/C b) Fehlordnung Komponenten B/D c) Darstellung Hauptkomponente A, Zinnatome ohne Elementsymbol nummeriert; Fehlordnungen als gefüllte und leere Bindungen, sowie isotrope und anisotrope Auslenkungsellipsoide dargestellt

komponente jeweils mit gefüllten Bindungen von der Seite dargestellt. Abbildung 6.32c zeigt die am höchsten besetzte Komponente. Soweit nicht anders erforderlich beschränkt sich die weitere Diskussion auf die beiden Hauptkomponenten A und B. Tabelle 6.19 gibt die Bindungslängen innerhalb der Komponenten A und B wieder. Diese liegen im Vergleich zu den bereits beschriebenen Strukturen in typischen Bereichen. Für beide Käfige ergibt sich das Diagonalenverhältnis  $d$  der Grundfläche zu 1.01. Der Sn1–Sn2-Abstand liegt für Komponente A bei 4.570(3) Å und für Komponente B bei 4.666(6) Å. Neben der Höhe  $h$  mit 4.200(1) Å für A und 4.152 Å für B stimmen insbesondere die Winkel  $\beta_F$  mit 41.19(9)° und 39.33(2)° sehr gut mit dem für die nicht fehlgeordnete Struktur gefundenen Wert von  $\beta_F$  mit 40.31(7)° überein. Trotz fehlender Kationenwechselwirkung erfolgt keine Aufweitung von  $\beta_F$ , wie im Fall von  $[\text{Na@DB}[18]\text{Krone-6}]_2[\text{Na}(\text{NH}_3)_6][\text{Sn}_5\text{Bi}_3] \cdot 14 \text{NH}_3$ .

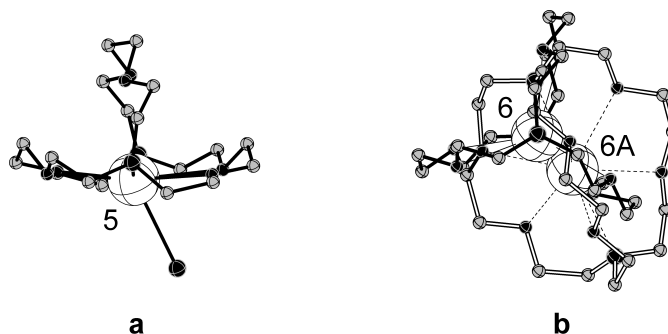
6.11  $[Cs@[2.2.2]crypt]_6[Sn_5Bi_3]_2 \cdot 9.53 NH_3$  (7)

**Tabelle 6.19** – Bindungslängen der  $[Sn_5Bi_3]^{3-}$ -Anionen in  $[Cs@[2.2.2]crypt]_6[Sn_5Bi_3]_2 \cdot 9.53 NH_3$ 

A–A	$d / \text{\AA}$	A–A	$d / \text{\AA}$	A–A	$d / \text{\AA}$
Sn1–Sn3	2.996/2.972(4)	Sn3–Sn5	3.026/2.960(7)	Sn2–Bi3	2.921/2.922(6)
Sn1–Sn5	3.164/3.224(4)	Sn4–Sn5	3.034/2.953(4)	Sn3–Bi2	3.016/3.018(7)
Sn2–Sn4	2.992/3.018(6)	Sn1–Bi1	2.911/2.896(2)	Sn4–Bi3	2.993/3.003(2)
Sn2–Sn5	3.151/3.234(5)	Sn1–Bi2	2.930/2.953(2)	Sn5–Bi1	2.997/2.998(3)
Sn3–Sn4	3.017/2.945(7)	Sn2–Bi1	2.910/2.948(6)	Bi2–Bi3	3.017/3.003(2)

Dies ist vermutlich durch die unterschiedliche Packungsumgebung bedingt und damit ein Zeichen für die strukturelle Flexibilität des Anions.

Die Ladungskompensation erfolgt durch sechs  $Cs^+$ -Kationen. Vier Kationen liegen als unverzernte  $[Cs@[2.2.2]crypt]^+$ -Komplexe vor, welche noch zusätzlich einen Kontakt zu einem Ammoniakmolekül erfahren. Die Cs–N-Abstände liegen hier im Bereich von ca. 3.8 Å–4.0 Å. Aufgrund des großen Abstandes müssen neben der Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms mit dem  $Cs^+$ -Kation auch eine Wechselwirkung der Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle mit den Sauerstoffatomen des Kryptanden in Betracht gezogen werden. Das um Cs5 befindliche Kryptandmolekül liegt stark verzerrt vor. Wie in Abbildung 6.33a dargestellt, sind zwei Arme des Kryptanden in eine Ebene gezwungen. Die Koordination eines Ammoniakmoleküls erfolgt

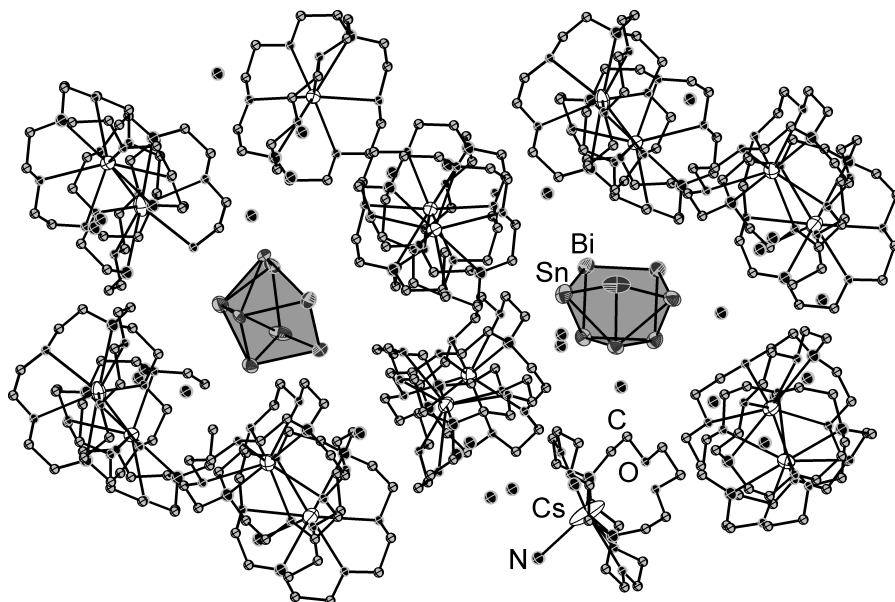


**Abbildung 6.33** – a) Darstellung der Verzerrung des Kryptandmoleküls um Cs5 b) Fehlordnung eines  $[Cs@[2.2.2]crypt]^+$ -Komplexes; Atome isotrop und Fehlordnung durch gefüllte und leere Bindungen dargestellt, Wasserstoffatome nicht abgebildet, Nummerierung der Cäsiumkationen ohne Elementsymbol

über die entstehende offene Fläche mit einem Abstand von 3.21(2) Å. Der verbleibende  $[Cs@[2.2.2]crypt]^+$ -Komplex liegt, wie in Abbildung 6.33b dargestellt, fehlgeordnet vor. Die mit nur 32.19(14) % besetzte Komponente wird zusätzlich durch ein Ammoniakmo-

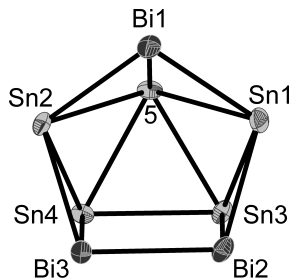
6 Einkristallstrukturanalysen und quantenchemische Rechnungen an erhaltenen  
Zinnbismutid-Verbindungen

lekül im Abstand von 3.75(4) Å koordiniert. Die verbleibenden Ammoniakmoleküle sind als freies Kristallammoniak in der Zelle enthalten. Abbildung 6.34 zeigt einen Ausschnitt der Struktur.



**Abbildung 6.34** – Ausschnitt aus  $[\text{Cs}@[2.2.2]\text{crypt}]_6[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]_2 \cdot 9.53 \text{ NH}_3$  ohne Fehlordnung der einzelnen Komponenten; Leichtatome isotrop und Wasserstoffatome nicht abgebildet

## 6.12 Quantenchemische Rechnungen an $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$



Werden Verzerrungen durch die Kristallpackung vernachlässigt, besitzt das  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Ion  $C_s$ -Symmetrie. Die Spiegelebene verläuft dabei durch die Atome Bi1 und Sn5 sowie durch die Bindungsmitten der Atome Sn3–Sn4 und Bi2–Bi3. Deutlich wird dies auch durch die in Tabelle 6.20 angegebenen optimierten Bindungslängen. Es treten der  $C_s$ -Symmetrie entsprechend Paare nahezu gleicher Bindungslängen auf. Außerdem ist eine

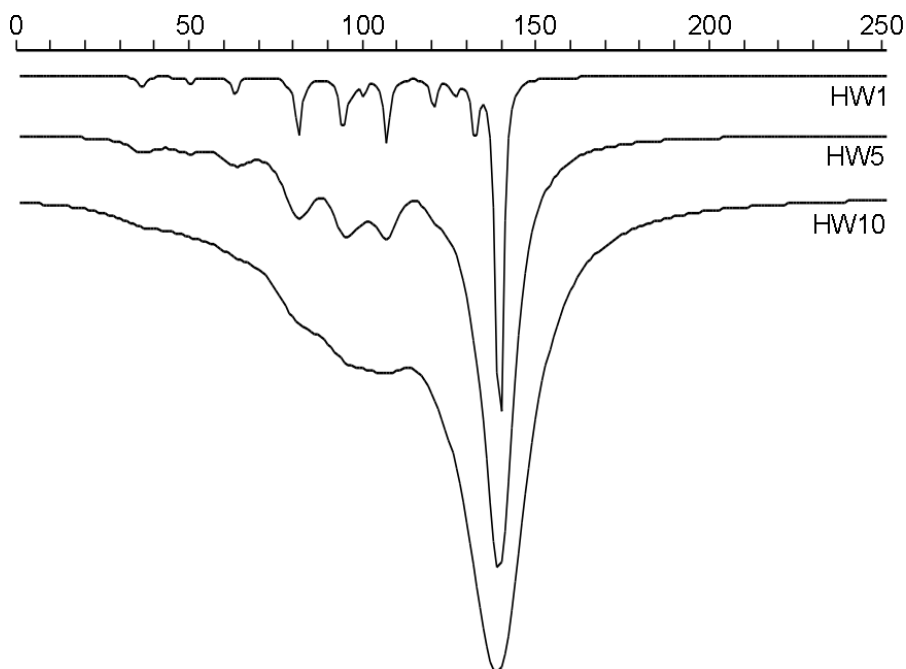
**Tabelle 6.20** – Vergleich experimenteller und geometrieoptimierter Bindungslängen in  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$

	$d_{\text{exp}} / \text{\AA}$	$d_{\text{opt}} / \text{\AA}$	$\Delta$		$d_{\text{exp}} / \text{\AA}$	$d_{\text{opt}} / \text{\AA}$	$\Delta$
<b>Sn1–Sn3</b>	3.000	3.071	2.4%	<b>Sn1–Bi2</b>	2.932	2.981	1.7%
<b>Sn1–Sn5</b>	3.141	3.277	4.3%	<b>Sn2–Bi1</b>	2.910	2.977	2.3%
<b>Sn2–Sn4</b>	2.996	3.068	2.4%	<b>Sn2–Bi3</b>	2.936	2.981	1.5%
<b>Sn2–Sn5</b>	3.195	3.279	2.6%	<b>Sn3–Bi2</b>	2.996	3.042	1.5%
<b>Sn3–Sn4</b>	3.015	3.060	1.5%	<b>Sn4–Bi3</b>	3.018	3.043	0.8%
<b>Sn3–Sn5</b>	3.007	3.090	2.8%	<b>Sn5–Bi1</b>	3.026	3.017	0.3%
<b>Sn4–Sn5</b>	3.026	3.091	2.1%	<b>Bi2–Bi3</b>	3.010	3.041	1.0%
<b>Sn1–Bi1</b>	2.896	2.978	2.8%				

$$\Delta = \left| \frac{d_{\text{opt}} - d_{\text{exp}}}{d_{\text{exp}}} \right| \cdot 100$$

allgemeine Aufweitung der Bindungslängen zu erkennen, was durch die Vernachlässigung der Packungsumgebung bedingt ist. Mit Ausnahme der Sn1–Sn5-Bindung ist die Abweichung der experimentellen und optimierten Werte jedoch sehr gering. Der Faltungswinkel  $\beta_F$  ergibt nach Optimierung  $36.94^\circ$ . Der experimentell ermittelte Bereich des Faltungswinkels liegt bei  $32.00(7)^\circ$  bis  $48.68(2)^\circ$ . Die berechneten IR-Schwingungen des  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$  sind durchgehend positiv. Damit handelt es sich bei der optimierten Struktur um die Minimumsstruktur. Das Spektrum ist in IR-Spektrum 4 dargestellt. Die intensivste Bande, die als einzige in einem experimentellen Spektrum zu sehen sein dürfte,

6 Einkristallstrukturanalysen und quantenchemische Rechnungen an erhaltenen  
Zinnbismutid-Verbindungen



**IR-Spektrum 4** – Berechnetes IR-Spektrum von  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$

liegt bei  $138.84 \text{ cm}^{-1}$  und ist wie alle anderen berechneten Schwingungen Raman-aktiv.

Das  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Ion lässt sich wie bereits in Kap 6.11.2 diskutiert von der homoatomaren Nonastannidspezies  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  ableiten. Dementsprechend ist auch eine Beschreibung des Clusters durch die Wade-Mingos-Regeln, wie im Folgenden ausgeführt, möglich.

$$\begin{array}{rclcl}
 3 \times \text{VE}(\text{Bi}) & = & 3 \times 5 & = & 15 & 2 \cdot (n + x) & = & 22 \\
 5 \times \text{VE}(\text{Sn}) & = & 5 \times 4 & = & 20 & 2 \cdot (8 + x) & = & 22 \\
 3 \text{ e}^- & = & 3 \times 1 & = & 3 & x & = & 3 \\
 & & & & \hline & \sum 38 & \longrightarrow & n + 3 \\
 - 2 \times N & = & - 2 \times 8 & = & -16 & & & \\
 & & & & \hline & \sum 22 & & 
 \end{array}$$

Aus der Summe der Valenzelektronen (VE) der Gerüstatome und der Ladungen ergeben sich insgesamt 38 Elektronen die dem Cluster zur Verfügung stehen. Nach Abzug der Nichtgerüsteelektronen für jedes Gerüstatom ( $N$ ) verbleiben 22 Elektronen als Gerüsteelektronen bzw. elf Gerüsteelektronenpaare ( $GP$ ). In Anbetracht der acht Basisecken ( $n$ ) des Käfigs ergibt sich die Beziehung  $GP = n + 3$ , womit ein *arachno*-Cluster vorliegt. Die Verteilung der Ladungen auf die einzelnen Atome des Käfigs ist in Tabelle 6.21 wiedergegeben. Hier ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen den Methoden. Die

## 6.12 Quantenchemische Rechnungen an $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$

**Tabelle 6.21** – Gegenüberstellung verschiedener Populationsanalysen für  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$

	HF			DFT		
	Mulliken	NPA	Paboon	Mulliken	NPA	Paboon
Bi1	−0.59342	−0.65689	−0.4398	−0.57512	−0.60945	−0.4837
Bi2	−0.48926	−0.51763	−0.3603	−0.47905	−0.48700	−0.3978
Bi3	−0.48895	−0.51727	−0.3602	−0.47918	−0.48753	−0.3982
Sn1	−0.21807	−0.18742	−0.3503	−0.25776	−0.24016	−0.3402
Sn2	−0.21846	−0.18775	−0.3506	−0.25119	−0.23933	−0.3372
Sn3	−0.37388	−0.37511	−0.4476	−0.34977	−0.36820	−0.4087
Sn4	−0.37399	−0.37520	−0.4477	−0.35818	−0.36956	−0.4115
Sn5	−0.24397	−0.18272	−0.2435	−0.24975	−0.19878	−0.2227

Populationsanalysen Mulliken und NPA ermitteln die höchste Ladung am »überkappen- den« Bi1 und die zweit-/drittgrößte Ladung an Bi2/Bi3. Dabei wird ca. die Hälfte der Gesamtladung auf diese drei Atome verteilt, die andere Hälfte wird von den fünf Zinnatomen getragen, die damit deutlich positiver als die Bismutatome sind. Durch die höhere Anzahl an Bindungen zu den elektronegativeren Bismutatomen sind Sn1 und Sn2 deutlich positiver als Sn3 und Sn4. Sn5 trägt, mit Ausnahme der Mulliken-Populationsanalyse der HF-Rechnung, die geringste negative Ladung innerhalb des Anions. Im Vergleich zeigt die Paboon-Methode eine deutlich ausgeglichene Ladungsverteilung über den gesamten Käfig an, mit tendenziell mehr Ladung auf Bi1, Sn3 und Sn4 und am wenigsten Ladung auf Sn5. Bedingt wird der Unterschied dadurch, dass die Paboon-Methode verstärkt Mehrzentrenbindungen berücksichtigt. Dies dürfte im vorliegenden Fall die wahrscheinlichere Beschreibung sein, da, wie im Folgenden noch gezeigt wird, deutliche Mehrzentrenbindungsanteile vorhanden sind.

Bereits zu erkennen ist dies in den Valenzmolekülorbitalen, welche in Abbildung 6.35 dargestellt sind. In den Orbitalen »e«, »g«, »h«, »k« und »q« sind Beiträge zu Mehrzentrenbindung zu erkennen, da sich die Orbitale über eine Dreiecksfläche erstrecken und teils in angrenzende Flächen hineinragen. Auffällig ist, dass sich diese Orbitale hauptsächlich im Zinngerüstteil des Käfigs befinden. Die Orbitale der offenen Fünfecksfläche haben meist den Charakter einer 2c-Bindung, so z.B. »c«, »i«, »j« und »o«. Ein damit übereinstimmendes Bild liefern die lokalisierten Molekülorbitale (LMO). Diese sind in Abbildung 6.36a–c dargestellt. 6.36a zeigt das Vorhandensein eines freien, meist radial in den Raum zeigenden, Elektronenpaares an jedem Atom. Auffällig ist die etwas unsym-



6 Einkristallstrukturanalysen und quantenchemische Rechnungen an erhaltenen  
Zinnbismutid-Verbindungen

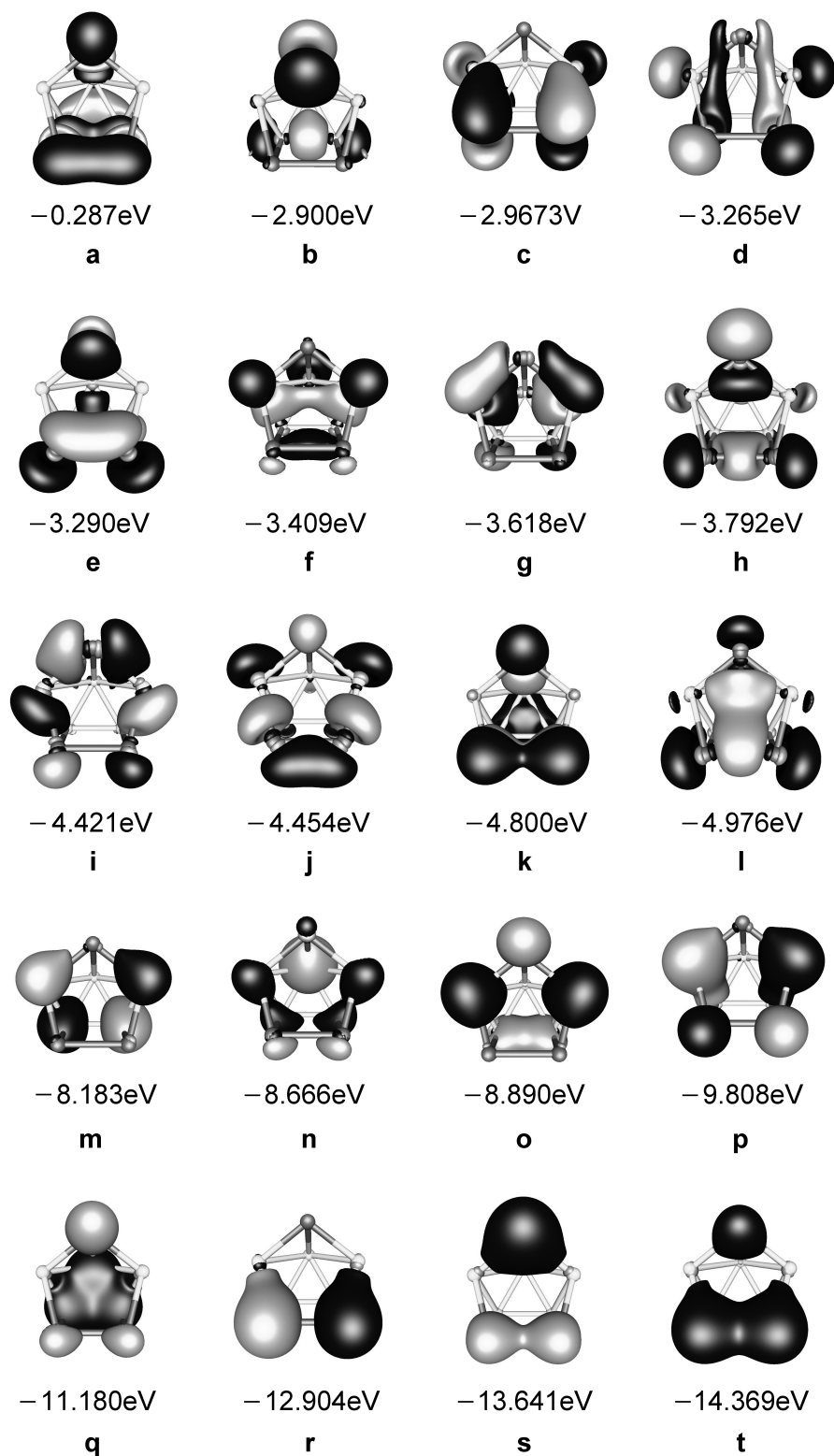
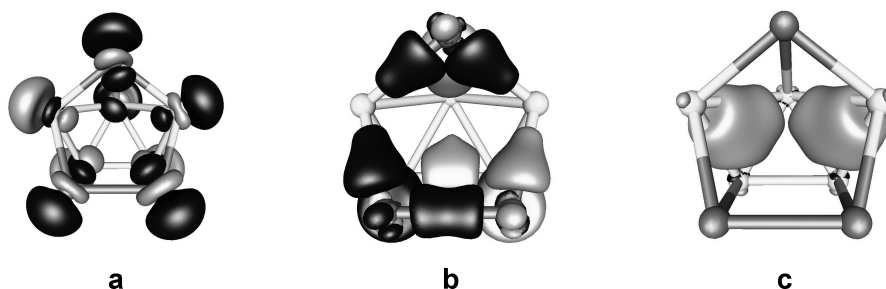


Abbildung 6.35 – LUMO und Valenzmolekülorbitale von  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$

## 6.12 Quantenchemische Rechnungen an $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$



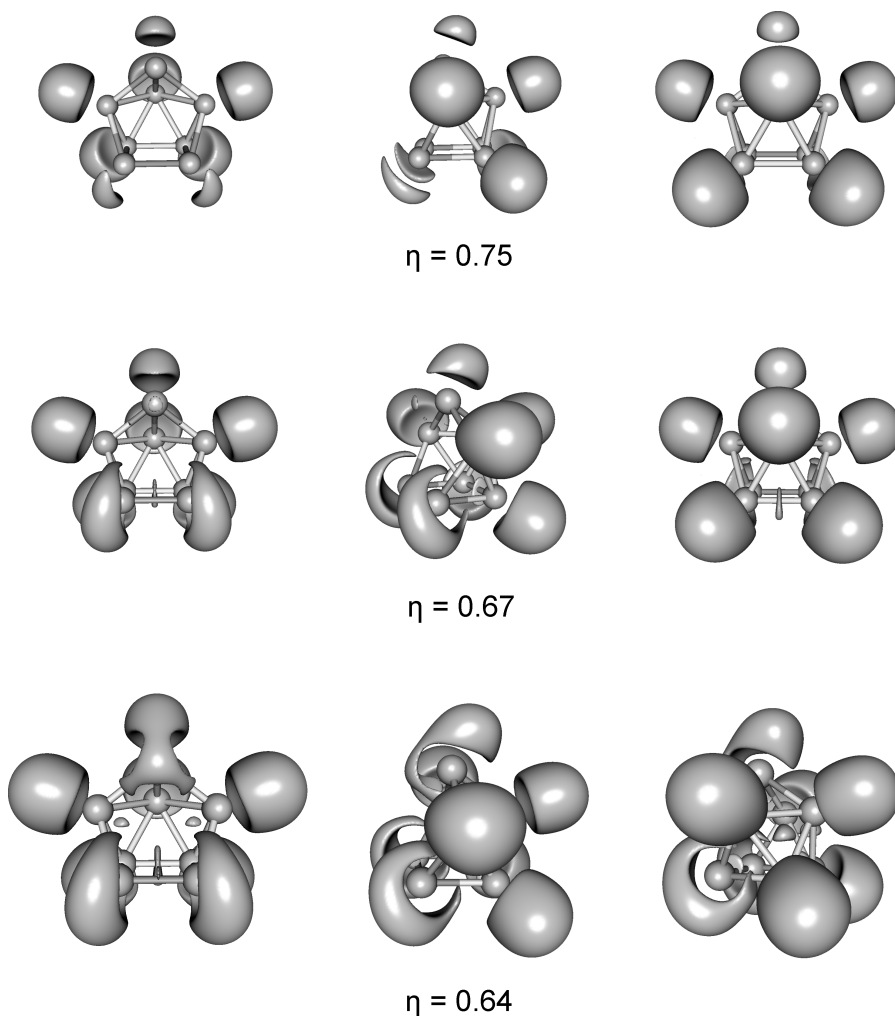
**Abbildung 6.36** – LMOs von  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ ; aus Gründen der Übersichtlichkeit Orbitale in der offenen Fünfecksfläche verkleinert dargestellt

metrische und geschwungene Form des Orbitals an Bi1. Diese deutet auf eine besondere Bindungssituation in diesem Bereich hin, möglicherweise verursacht durch die auf Bi1 wirkende Käfigspannung. In Abbildung 6.36b sind die LMOs zusammengefasst, die 2c-Bindungen entsprechen. Deutlich zu erkennen ist der Unterschied zwischen dem nahezu zylindrisch gebauten Orbital der homoatomaren Bismutbindung und den Orbitalen der Sn–Bi-Bindungen, die sich konisch in Richtung der Zinnatome verengen. Dieser Effekt ist dem Elektronegativitätsunterschied der Zinn- und Bismutatome geschuldet. Auf der Bindungsachse von Sn3 und Sn4 liegt ebenfalls ein Orbital, dessen Hauptanteil einen 2c-Bindungscharakter hat. Jedoch ist eine deutliche Aufweitung des Orbitals in Richtung des Zinnatoms Sn5 zu erkennen. In Anbetracht dessen, dass sich in den benachbarten Zinndreiecken Orbitale mit 3c-Charakter befinden, wie in Abbildung 6.36c gezeigt, lässt sich eine erhöhte Delokalisation in diesem Käfigabschnitt vermuten. Auch die Orbitale der Sn–Bi-Bindungen zeigen eine ähnliche Aufweitung, diese ist jedoch deutlich schwächer ausgeprägt. Für die homoatomare Bismutbindung ist dieser Effekt nicht zu erkennen.

Die Elektronenlokalisierungsfunktion (siehe dazu Abbildung 6.37) zeigt, wie erwartet, bei einem Isoflächenwert  $\eta = 0.75$  an jedem Atom ein monosynaptisches Bassin. Wie bei den Anionen  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$  und  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$  sind die Lokalisationsdomänen an den Zinnatom deutlich größer und kugelförmiger als an den Bismutatomen. Die Zahl der darin befindlichen Elektronen liegt mit  $2.29 e^-$ – $2.35 e^-$  ( $\sigma^2 = 1.31$ – $1.32$ ;  $\sigma_R^2 = 57\%$ ) in einem engen Bereich und ist nur wenig gegenüber der formalen Elektronenzahl eines freien Elektronenpaares erhöht. Die monosynaptischen Bassins an Bi2 und Bi3 sind extrem flach und mit je  $3.4 e^-$  ( $\sigma^2 = 2.00$ ;  $\sigma_R^2 = 59\%$ ) populiert. Das monosynaptische Bassin an Bi1 stellt eine Mischform der beiden vorhergenannten Typen dar. Die Besetzung des Bassins beträgt  $3.65 e^-$  ( $\sigma^2 = 2.14$ ;  $\sigma_R^2 = 59\%$ ). Vergleicht man mit den Werten der monosynaptischen Bismutbassins für  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$  und  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$ , so ist die Population in diesem Fall noch einmal um über  $0.5 e^-$  erhöht. Verringert man den  $\eta$ -Wert auf 0.67, so taucht

6 Einkristallstrukturanalysen und quantenchemische Rechnungen an erhaltenen  
Zinnbismutid-Verbindungen

neben den disynaptischen Bassins ein weiteres monosynaptisches Bassin an Bi1 auf. Der Attraktor befindet sich auf der Seite der offenen Fünfecksfläche. Im Gegenzug kann auch bei noch tieferen  $\eta$ -Werten kein Attraktor auf der »gegenüberliegenden« Kernverbindungsachse Bi1–Sn5 gefunden werden. Es erfolgt bei ausreichend tiefen Isoflächenwerten lediglich eine Verwachsung der Lokalisationsdomänen. Die Population des zweiten mono-



**Abbildung 6.37** – Elektronenlokalisierungsfunktion von  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$

synaptischen Bassins beträgt lediglich  $0.96 e^-$  ( $\sigma^2 = 0.75$ ;  $\sigma_R^2 = 57\%$ ). Die angrenzenden disynaptischen Bassins der Bindungen Bi1–Sn1 und Bi1–Sn2 sind mit  $1.63 e^-$  ( $\sigma^2 = 1.13$ ;  $\sigma_R^2 = 70\%$ ) populiert und liegen deutlich neben der Kernverbindungsachse. Diese verwachsen bei  $\eta = 0.64$  mit den Lokalisationsdomänen der monosynaptischen Bassins an Bi1 zu einer einzigen Fläche, die das Bismutatatom zu einem großen Teil umschließt. Das

## 6.12 Quantenchemische Rechnungen an $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$

unerwartete Verhalten der Elektronenlokalisierungsfunktion an Bi1 zeigt eine besondere Bindungssituation in diesem Bereich an, kann an dieser Stelle jedoch nicht eindeutig interpretiert werden. Denkbar wäre, auch in Anbetracht der hohen Fluktuation zwischen den beiden monosynaptischen Bassins an Bi1, dass sich die gefundene Isofläche von einem gekrümmten Bassin wie um Bi2 und Bi3 ableitet, jedoch durch Wechselwirkung mit den Elektronen der drei angrenzenden Zinnatome eingeschnürt wird. Der hohe Integralwert über die Elektronendichte wäre darauf zurückzuführen, dass auch die Elektronen, die formal in der Bindung Bi1–Sn5 lokalisiert sind, mit zur Population des monosynaptischen Bassins beitragen. Die disynaptischen Bassins zwischen Sn3–Bi2 bzw. Sn4–Bi3 liegen ebenfalls leicht neben der Kernverbindungsachse und enthalten  $1.25 e^-$  bzw.  $1.26 e^-$  ( $\sigma^2 = 0.93$ ;  $\sigma_R^2 = 74\%$ ). Sie sind damit gegenüber den Bassins der Bindungen Sn1–Bi2 und Sn2–Bi3 mit  $1.54 e^-$  ( $\sigma^2 = 1.07$ ;  $\sigma_R^2 = 69\%$ ) etwas depopuliert. Das disynaptische Bassin der Bismutbindung ist mit  $1.49 e^-$  ( $\sigma^2 = 1.03$ ;  $\sigma_R^2 = 69\%$ ), das der Zinnbindung Sn3–Sn4 mit  $1.93 e^-$  ( $\sigma^2 = 1.28$ ;  $\sigma_R^2 = 66\%$ ) populiert. In Übereinstimmung mit den LMOs befinden sich in den Dreiecksflächen Sn1–Sn3–Sn5 und Sn2–Sn4–Sn5 je ein mit  $1.55 e^-$  ( $\sigma^2 = 1.10$ ;  $\sigma_R^2 = 71\%$ ) besetztes trisynaptisches Bassin. Auch für dieses Anion treten die gleichen Trends wie für die bereits diskutierten Anionen auf. Die Elektronen sind aus den Bindungen in die monosynaptischen Bassins an die Außenseite des Käfigs verschoben. Zwischen den disynaptischen und den angrenzenden monosynaptischen Bassins treten auch die größten Fluktuationen auf, eine sphärische Aromatizität oder eine erhöhte Beweglichkeit der Elektronen im Vergleich mit den Anionen  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$  und  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$  kann jedoch nicht erkannt werden.

## 6.13 [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] (8)

### 6.13.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] konnte ausgehend von den Elementen durch direkte Reduktion in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Die genauen Einwaagen sind Tabelle 4.1 zu entnehmen.

Tabelle 6.22 enthält die gesammelten Daten zu Strukturmessung-, lösung und -verfeinerung von [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>]. Da die Absorption bei der verwendeten Cu-Strahlung sehr hoch war, wurden alle Reflexe mit  $I/\sigma < 5$  von der Datenreduktion ausgeschlossen. Während der Verfeinerung zeigte sich eine Besetzungsfehlordnung des [Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Anions. Die spezielle Lage wurde vollständig mit Bismut besetzt, da bei einer Mischbesetzung

**Tabelle 6.22** – [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] – Daten der Einkristallstrukturanalyse

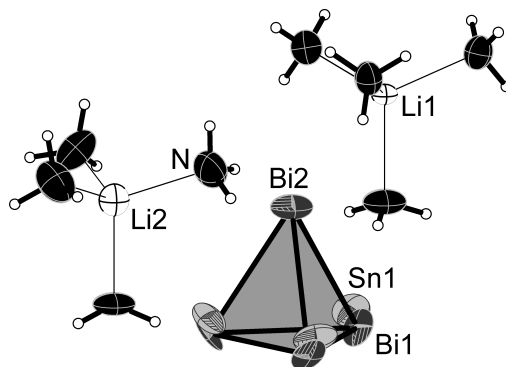
<b>Summenformel</b>	Bi <sub>2</sub> H <sub>24</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Sn <sub>2</sub>	<b>Temperatur</b>	123(1) K
$M_r$	805.49 g·mol <sup>-1</sup>	<b>F(000)</b>	704.0
<b>Kristallgröße</b>	0.25 × 0.10 × 0.03 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	5407
<b>Kristallform</b>	Bruchstück	<b>unabhängige Reflexe</b>	1051
<b>Kristallfarbe</b>	schwarz	<b>2<math>\theta</math>-Bereich</b>	6.76° – 126.72°
<b>Kristallsystem</b>	hexagonal	<b>Completeness</b>	99.69 %
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> 6 <sub>3</sub> (Nr. 173)		–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10
$\mu$	54.984 mm <sup>-1</sup>	<b><i>hkl</i>-Bereich</b>	–10 ≤ <i>k</i> ≤ 10
$\rho$	2.752 g·cm <sup>-3</sup>		–14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
<i>a</i>	9.2707(2) Å	<b>H-Atome</b>	constraint
<i>b</i>	9.2707(2) Å	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.114
<i>c</i>	13.0584(4) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	gaussian
$\alpha$	90°	<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.050, 0.246
$\beta$	90°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (alle Reflexe)</b>	0.040, 0.095
$\gamma$	120°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (<i>I</i> ≥ 2<math>\sigma</math>(<i>I</i>))</b>	0.040, 0.094
<i>V</i>	971.95(5) Å <sup>3</sup>	<i>S</i>	1.072
<i>Z</i>	2	<b>Parameter/Restraints</b>	54/1
<b>Gerät</b>	Gemini R Ultra	$\Delta\rho_{max}$	1.21 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Strahlung</b>	CuK $\alpha$ , $\bar{\lambda}$ = 1.5418 Å	$\Delta\rho_{min}$	–1.51 e·Å <sup>-3</sup>

der Besetzungsfaktor der Zinnlage auf negative Werte verfeinerte. Die allgemeinen Lagen des Tetrahedrans werden durch eine 3-zählige Achse ineinander überführt, weshalb das Besetzungsverhältnis Sn : Bi dieser Position entsprechend der chemischen Zusammensetzung des [Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Anions auf 66.6̄ % : 33.3̄ % festgesetzt wurde. Der Flack-Parameter verfeinerte innerhalb der Fehlergrenzen auf null.

### 6.13 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]$ (8)

#### 6.13.2 Strukturbeschreibung

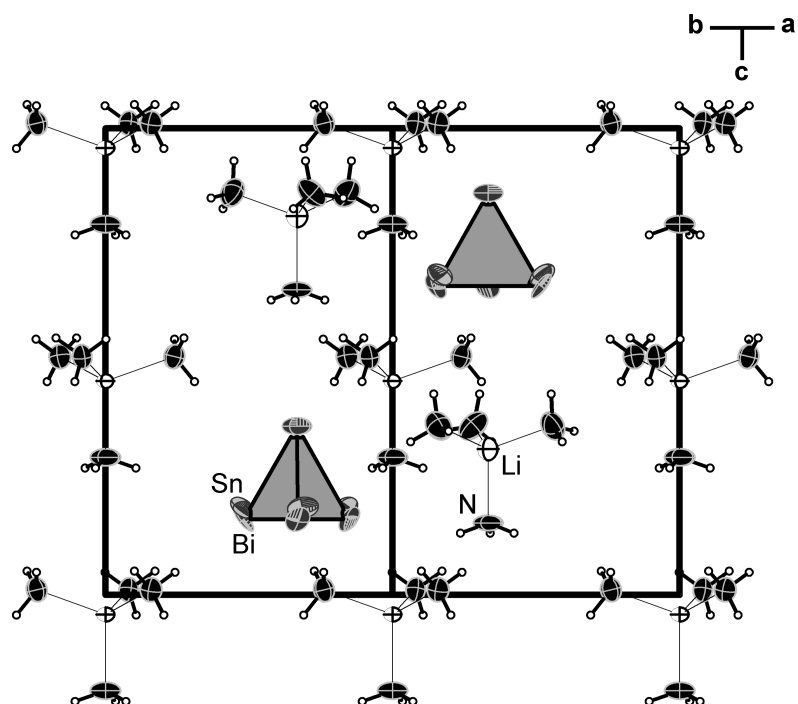
Wie bereits erwähnt, zeigt das schon seit langem literaturbekannte  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ -Anion auch in dieser Verbindung eine Besetzungsfehlordnung. Letztere ist dadurch bedingt, dass die durch das Anion verlaufende 3-zählige Achse nicht mit der  $C_{2v}$ -Symmetrie des Käfigs vereinbar ist. Abbildung 6.38 zeigt einen Ausschnitt der Verbindung, in der auch die Fehlordnung des Anions zu erkennen ist. Die Bi1–Bi2-Bindungen weisen eine Länge



**Abbildung 6.38** – Ausschnitt aus  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]$

von 3.112(10) Å auf, die symmetriegenerierten Bi1–Bi1'-Bindungen sind mit 2.950(18) Å etwas kürzer. Die symmetrieeerzeugten Zinnatome haben zueinander einen Abstand von 2.879(18) Å. Der Mittelwert der heteroatomaren Abstände liegt bei 2.895 Å.

Als Gegenionen sind zwei Lithiumtetrammin-Komplexe in der Verbindung enthalten. Die Li–N-Abstände variieren dabei zwischen 2.00(2) Å und 2.13(5) Å. Der mittlere N–Li–N-Winkel beträgt 109.5° und liegt damit nahe am idealen Tetraederwinkel. Abbildung 6.39 stellt den Inhalt der Elementarzelle entlang der kristallographischen (110)-Richtung dar.



**Abbildung 6.39** – Inhalt der Elementarzelle von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]$  mit Blickrichtung entlang der kristallographischen (110)-Richtung

## 6.14 [Na@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 16 NH<sub>3</sub> (9)

### 6.14.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung [Na@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 16 NH<sub>3</sub> konnte durch Extraktion der Vorläuferphase NaSnBi mit flüssigem Ammoniak in Anwesenheit von DB[18]Krone-6 gewonnen werden. Die genauen Einwaagen sind Tabelle 4.1 zu entnehmen.

Tabelle 6.23 gibt eine Übersicht über die Daten zu Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung von [Na@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 16 NH<sub>3</sub>. Das in der Struktur enthaltene [Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Anion zeigt eine Besetzungsfehlordnung. Die zwei symmetrieunabhängi-

**Tabelle 6.23** – [Na@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 16 NH<sub>3</sub> – Daten der Einkristallstrukturanalyse

<b>Summenformel</b>	C <sub>40</sub> H <sub>96</sub> Bi <sub>2</sub> N <sub>16</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>12</sub> Sn <sub>2</sub>	<b>Temperatur</b>	123(1) K
<i>M<sub>r</sub></i>	1694.64 g·mol <sup>-1</sup>	<b><i>F</i>(000)</b>	3328.0
<b>Kristallgröße</b>	0.2×0.1×0.1 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	53239
<b>Kristallform</b>	Block	<b>unabhängige Reflexe</b>	6612
<b>Kristallfarbe</b>	schwarz	<b>2θ-Bereich</b>	6.01°–52.63°
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	<b>Completeness</b>	99.81 %
<b>Raumgruppe</b>	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (Nr. 15)		–31 ≤ <i>h</i> ≤ 31
<i>μ</i>	6.025 mm <sup>-1</sup>	<b><i>hkl</i>-Bereich</b>	–18 ≤ <i>k</i> ≤ 18
<i>ρ</i>	1.674 g·cm <sup>-3</sup>		–25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
<i>a</i>	25.4437(8) Å	<b>H-Atome</b>	constraint
<i>b</i>	14.6162(5) Å	<i>R<sub>int</sub></i>	0.030
<i>c</i>	20.5467(6) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	multiscan
<i>α</i>	90°	<i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	0.784, 1.000
<i>β</i>	118.370(5)°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (alle Reflexe)</b>	0.021, 0.054
<i>γ</i>	90°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))</b>	0.019, 0.053
<i>V</i>	6723.4(5) Å <sup>3</sup>	<i>S</i>	1.083
<i>Z</i>	4	<b>Parameter/Restraints</b>	375/0
<b>Gerät</b>	SuperNova (Mo)	<i>Δρ<sub>max</sub></i>	0.91 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Strahlung</b>	MoK <sub>α</sub> , $\bar{\lambda}$ = 0.71073 Å	<i>Δρ<sub>min</sub></i>	–0.40 e·Å <sup>-3</sup>

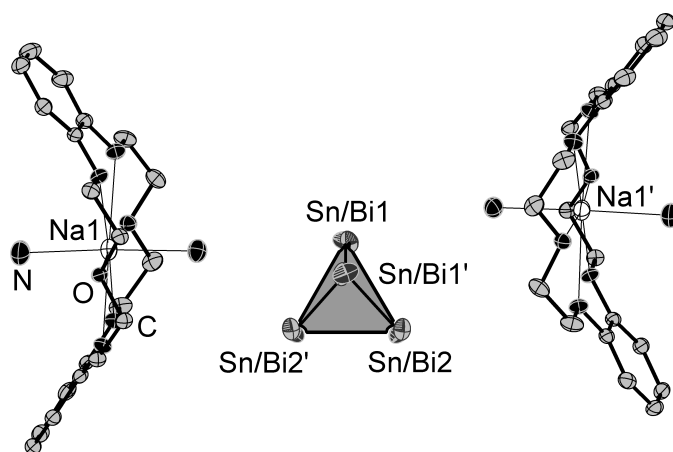
gen Positionen des Anions wurden mit einer freien Variable verknüpft, so dass sich das Sn/Bi-Verhältnis für die beiden Positionen zu 33.74(10) % : 66.26(10) % ergab. Zwei Ammoniakmoleküle wiesen sehr prolate Auslenkungsellipsoide auf, weshalb diese über zwei Positionen fehlgeordnet wurden. Für N7/N7A ergab sich ein Besetzungsverhältnis von 51.04(2) % : 48.96(2) %, für N8/N8A von 52.58(4) % : 47.42(4) %. Auf die geometrische Konstruktion der Wasserstoffatome freier Ammoniakmoleküle wurde verzichtet.



### 6.14.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit enthält eine fehlgeordnete SnBi-Hantel, welche durch die Symmetrieelemente zum Tetrahedran vervollständigt wird, einen  $[\text{Na}@\text{DB}[18]\text{Krone-6}]^+$ -Komplex und acht Ammoniakmoleküle. Die Besetzungsfehlordnung des  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ -Anions lässt sich auf die fehlenden Kation-Anion-Wechselwirkungen zurückführen. Position Sn/Bi1 ist mit  $\text{Sn}:\text{Bi} = 33.74(10)\%:66.26(10)\%$  besetzt, Position Sn/Bi2 weist das umgekehrte Verhältnis auf. Die gemittelte Bindungslänge innerhalb des Käfigs errechnet sich zu  $2.952 \text{ \AA}$ .

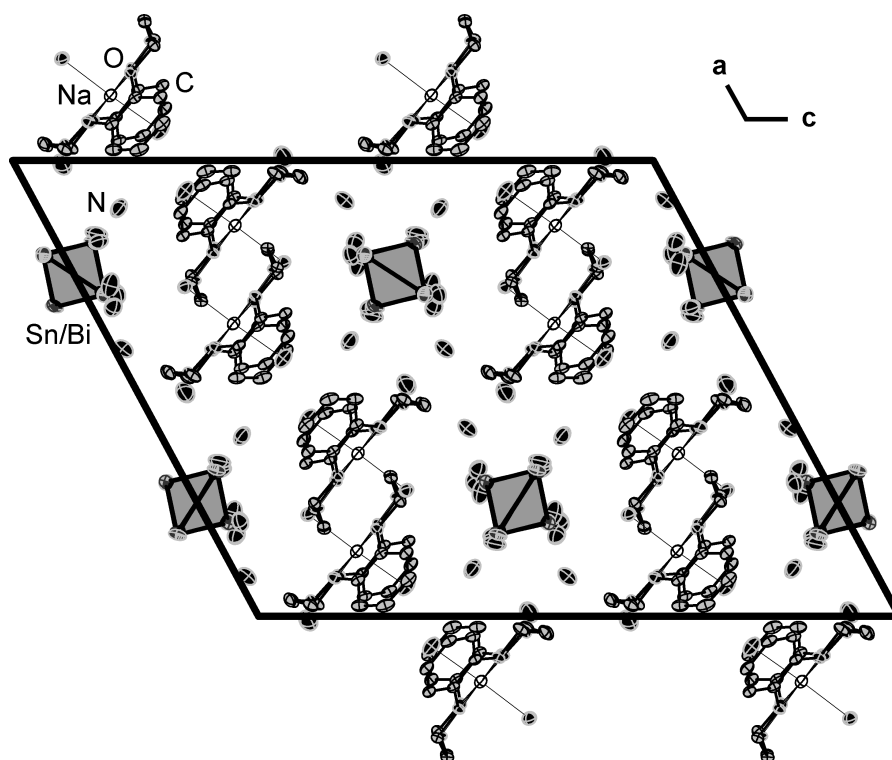
Die Ladungskompensation erfolgt über zwei  $[\text{Na}@\text{DB}[18]\text{Krone-6}]^+$ -Komplexe, die zwei Dreiecksflächen des Anions flankieren, wie in Abbildung 6.40 dargestellt. Das Natriumion



**Abbildung 6.40** – Strukturelement aus  $[\text{Na}@\text{DB}[18]\text{Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 16 \text{NH}_3$ ; H-Atome nicht dargestellt

sitzt trotz seiner geringeren Größe im Vergleich zum schwereren Homologen Kalium zentriert in der durch die Sauerstoffatome des Kronenethermoleküls aufgespannten Ebene. Die Koordinationssphäre des Kations wird durch zwei Ammoniakkontakte mit Abständen von  $2.415(2) \text{ \AA}$  und  $2.420(2) \text{ \AA}$  vervollständigt. Die verbleibenden zwölf Ammoniakmoleküle befinden sich als freier Kristallammoniak in der Zelle, welche in Abbildung 6.41 mit Blickrichtung entlang der monoklinen Achse dargestellt ist.

6.14  $[\text{Na@DB[18]Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 16 \text{NH}_3$  (9)



**Abbildung 6.41** – Inhalt der Elementarzelle von  $[\text{Na@DB[18]Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 16 \text{NH}_3$  mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse; H-Atome nicht abgebildet

## 6.15 [Na@[2.2.2]crypt]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · NH<sub>3</sub> (10)

### 6.15.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Zur Darstellung der Verbindung [Na@[2.2.2]crypt]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · NH<sub>3</sub> wurde die Festkörperphase NaSnBi zusammen mit [2.2.2]crypt in flüssigem Ammoniak gelöst. Für die exakten Einwaagen siehe Tabelle 4.1. Aus der Lösung kristallisierte **10** in Form schwarzer Plättchen.

Die Daten zu Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung sind Tabelle 6.24 zu entnehmen. Das Anion zeigt in dieser Verbindung sowohl eine Besetzungs- als auch Lagefehlordnung. Die Besetzungsfaktoren der zwei symmetrieunabhängigen Lagen des Tetrahedrans

**Tabelle 6.24** – [Na@[2.2.2]crypt]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · NH<sub>3</sub> – Daten der Einkristallstrukturanalyse

<b>Summenformel</b>	C <sub>36</sub> H <sub>75</sub> Bi <sub>2</sub> N <sub>5</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>12</sub> Sn <sub>2</sub>	<b>Temperatur</b>	123(1) K
<i>M<sub>r</sub></i>	1471.33 g·mol <sup>-1</sup>	<b><i>F</i>(000)</b>	1420.0
<b>Kristallgröße</b>	0.15×0.14×0.07 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	17929
<b>Kristallform</b>	Plättchen	<b>unabhängige Reflexe</b>	1532
<b>Kristallfarbe</b>	schwarz	<b>2θ-Bereich</b>	6.90° – 49.95°
<b>Kristallsystem</b>	trigonal	<b>Completeness</b>	99.73 %
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> 3̄c1 (Nr. 165)		–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13
<i>μ</i>	8.080 mm <sup>-1</sup>	<b><i>hkl</i>-Bereich</b>	–13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
<i>ρ</i>	1.955 g·cm <sup>-3</sup>		–26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
<i>a</i>	11.4342(1) Å	<b>H-Atome</b>	constraint
<i>b</i>	11.4342(1) Å	<i>R<sub>int</sub></i>	0.043
<i>c</i>	22.0791(2) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	multiscan
<i>α</i>	90°	<i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	0.586, 1.000
<i>β</i>	90°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (alle Reflexe)</b>	0.038, 0.090
<i>γ</i>	120°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))</b>	0.034, 0.087
<i>V</i>	2499.90(5) Å <sup>3</sup>	<i>S</i>	1.123
<i>Z</i>	2	<b>Parameter/Restraints</b>	102/0
<b>Gerät</b>	SuperNova (Mo)	<i>Δρ<sub>max</sub></i>	1.15 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Strahlung</b>	MoK <sub>α</sub> , λ̄ = 0.71073 Å	<i>Δρ<sub>min</sub></i>	–1.12 e·Å <sup>-3</sup>

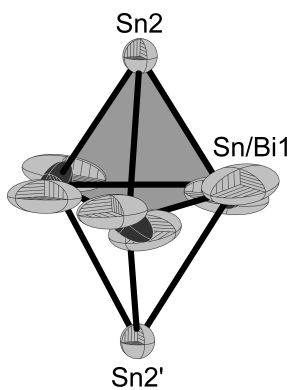
wurden zu Beginn frei verfeinert. Hierbei zeigte sich, dass eine Position nur durch Zinn, die zweite Position durch Zinn und Bismut besetzt sein muss, weshalb letztere Position mit beiden Elementen mischbesetzt wurde. Bei Verwendung einer freien Variablen ergab sich für das Anion ein Zinn : Bismut-Verhältnis von etwa 5 : 3. Durch die Lagefehlordnung des Tetrahedrans entsteht formal eine trigonale Bipyramide. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit wäre es denkbar, dass neben dem lagefehlgeordneten [Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Anion auch ein [Sn<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> in der Struktur enthalten ist, was den erhöhten Zinnanteil erklären würde.

### 6.15 $[Na@[2.2.2]crypt]_2[Sn_2Bi_2] \cdot NH_3$ (10)

Dagegen spricht jedoch die nur 50 %-ige Besetzung der »axialen« Positionen. Diese lässt unter Einbeziehung eines  $[Sn_5]^{2-}$ -Anions kein sinnvolles Element-Ladungs-Verhältnis zu. Geht man von zwei co-kristallisierenden vieratomigen Spezies aus, so wären fünf negative Ladungen in der Formeleinheit vorhanden von welchen aber nur vier durch die Gegenionen kompensiert werden. Das Auftreten eines freien Protons oder eines Ammoniumions ohne entsprechende Koordinationssphäre in der Struktur ist jedoch sehr unwahrscheinlich. Zudem ist **10** isostrukturell zu der in Kapitel 6.17 diskutierten Struktur, welche das  $[Sn_2Bi_2]^{2-}$ -Anion ( $Sn:Bi = 1:1$ ) enthält. Aus diesen Gründen wurden die Besetzungsfaktoren auf Werte entsprechend dem  $[Sn_2Bi_2]^{2-}$  festgesetzt. Die erhaltenen Gütefaktoren nahmen dadurch nur geringfügig schlechtere Werte an, jedoch vergrößerten sich die Auslenkungsellipsoide der betreffenden Atome deutlich. In Zusammenhang mit der Fehlordnung des Anions, steht die Lagefehlordnung eines Ammoniakmoleküls, dessen Besetzung nach freier Verfeinerung an die des Anions angepasst wurde. Aufgrund der speziellen Lage des Ammoniakmoleküls wurde auf die Konstruktion der Wasserstoffatome verzichtet.

#### 6.15.2 Strukturbeschreibung

Das Anion dieser Struktur ist in Abbildung 6.42 dargestellt. Durch Sn2 und Sn2' verläuft eine 3-zählige Achse, so dass die Sn/Bi1-Position der asymmetrischen Einheit verdreifacht und damit das Tetrahedran aufgebaut wird. Durch die Bismutatome verläuft eine Spiegelebene, welche das Atom Sn2 in Sn2' überführt, wodurch sich formal eine trigonale Bipyramide ergibt. Da Sn1 knapp neben der Spiegelebene liegt, wird auch dieses

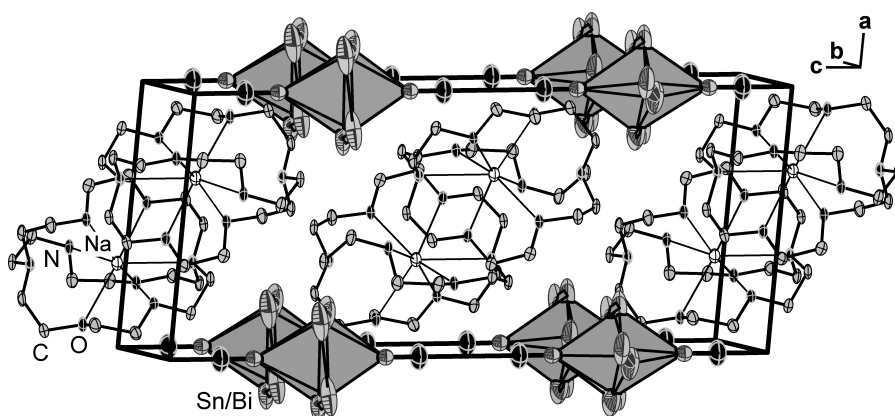


**Abbildung 6.42** – Lage- und besetzungsfehlgeordnetes Anion in **10**

verdoppelt, wie in Abbildung 6.42 zu erkennen. Sn2 ist zu 50 %, Sn1 zu 16.6 % und Bi1 zu 66.6 % besetzt.

## 6 Einkristallstrukturanalysen und quantenchemische Rechnungen an erhaltenen Zinnbismutid-Verbindungen

Die Ladungskompensation erfolgt über zwei  $[\text{Na}@[2.2.2]\text{crypt}]^+$ -Komplexe, in welchen das Natriumkation in Richtung eines Stickstoffatoms verschoben ist. Die Na–N-Abstände ergeben sich dadurch zu 2.785(5) Å und 3.215(5) Å, die Abstände zu den Sauerstoffatomen betragen 2.474(3) Å und 2.680(3) Å. Das Ammoniakmolekül befindet sich auf der 3-zähligen Achse 1.230(16) Å weit von Sn2 entfernt. Da dies aus sterischen Gründen nicht möglich ist, kann für das Ammoniakmolekül ebenfalls nur eine Besetzung von 50 % vorliegen. Abbildung 6.43 zeigt die Lage der Strukturelemente innerhalb der Elementarzelle.



**Abbildung 6.43** – Inhalt der Elementarzelle von **10**; H-Atome nicht dargestellt

## 6.16 $[K@[18]Krone-6]_5[Sn_2Bi_2][Sn_3Bi] \cdot 14NH_3$ (11)

### 6.16.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Struktur kristallisierte in Form schwarzer Plättchen aus einer Lösung von  $K_4Si_4$ ,  $CsSnBi$  und  $[18]Krone-6$  in flüssigem Ammoniak. Die genauen Einwaagen sind in Tabelle 4.1 wiedergegeben.

Tabelle 6.25 gibt einen Überblick über die gesammelten Daten zu Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung von  $[K@[18]Krone-6]_5[Sn_2Bi_2][Sn_3Bi] \cdot 14NH_3$ . Das enthaltene tetrahedranartige Anion zeigt auch in dieser Struktur eine Besetzungsfehlordnung. Zur

**Tabelle 6.25** –  $[K@[18]Krone-6]_5[Sn_2Bi_2][Sn_3Bi] \cdot 14NH_3$  – Daten der Einkristallstrukturanalyse

<b>Summenformel</b>	$C_{30}H_{81}Bi_{1.5}K_{2.5}N_7O_{15}Sn_{2.5}$	<b>Temperatur</b>	123(1) K
$M_r$	1487.96 g·mol <sup>-1</sup>	<b><i>F</i>(000)</b>	4308.0
<b>Kristallgröße</b>	0.18×0.14×0.04 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	59276
<b>Kristallform</b>	Plättchen	<b>unabhängige Reflexe</b>	4149
<b>Kristallfarbe</b>	schwarz	<b>2<math>\Theta</math>-Bereich</b>	6.23° – 52.63°
<b>Kristallsystem</b>	trigonal	<b>Completeness</b>	99.82 %
<b>Raumgruppe</b>	$R\bar{3}$ (Nr. 148)		–18 ≤ <i>h</i> ≤ 18
$\mu$	6.031 mm <sup>-1</sup>	<b><i>hkl</i>-Bereich</b>	–18 ≤ <i>k</i> ≤ 18
$\rho$	1.750 g·cm <sup>-3</sup>		–59 ≤ <i>l</i> ≤ 59
<i>a</i>	14.4131(1) Å	<b>H-Atome</b>	constraint
<i>b</i>	14.4131(1) Å	$R_{int}$	0.033
<i>c</i>	46.7900(4) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	multiscan
$\alpha$	90°	$T_{min}, T_{max}$	0.579, 1.000
$\beta$	90°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (alle Reflexe)</b>	0.025, 0.053
$\gamma$	120°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (<i>I</i> ≥ 2<math>\sigma</math>(<i>I</i>))</b>	0.022, 0.053
<i>V</i>	8417.79(14) Å <sup>3</sup>	<b><i>S</i></b>	1.089
<i>Z</i>	6	<b>Parameter/Restraints</b>	190/0
<b>Gerät</b>	SuperNova (Mo)	$\Delta\rho_{max}$	1.64 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Strahlung</b>	MoK $\alpha$ , $\bar{\lambda}$ = 0.71073 Å	$\Delta\rho_{min}$	–2.37 e·Å <sup>-3</sup>

Verfeinerung wurden die zwei symmetrieunabhängigen Positionen zu Beginn ausschließlich mit Zinnatomen besetzt und die Besetzung für jede Position frei verfeinert. Hier ergaben sich Besetzungsfaktoren von deutlich über 100 %, so dass eine Mischbesetzung durch Zinn und Bismut angenommen wurde. Die Verfeinerung erfolgte mit einer freien Variablen pro Position. Anschließend wurden die erhaltenen Besetzungsfaktoren auf chemisch sinnvolle Werte gesetzt und festgehalten. Die Abweichung liegt dabei unter zwei Prozentpunkten. Position Sn/Bi2 musste mit einem EADP-Constraint versehen werden. An dieser Stelle ebenfalls zu berücksichtigen war eine mögliche Co-Kristallisation mit

einem  $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Käfig, da neben der Festkörperphase  $\text{CsSnBi}$  auch  $\text{K}_4\text{Si}_4$  eingesetzt wurde. Dies konnte jedoch ausgeschlossen werden, da die Si–Si-Bindungen deutlich kürzer als die Sn–Bi-Bindungen sind und in der Differenzfourierkarte keine entsprechenden Elektrendichten lokalisiert werden konnten. Auch tritt keine Mischbesetzung der Alkalimetallpositionen auf, was durch eine freie Verfeinerung überprüft wurde. Auf die Konstruktion der Wasserstoffatome freier Ammoniakmoleküle wurde verzichtet.

### 6.16.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit des Anions besteht aus einer fehlgeordneten SnBi-Hantel. Sn/Bi2 liegt auf einer 3-zähligen Drehachse, durch welche Sn/Bi1 verdreifacht und das Tetrahedran aufgebaut wird. Abbildung 6.44 zeigt hierzu einen Ausschnitt aus der Struktur. Das Elementverhältnis liegt für Sn1 : Bi1 bei 55 % : 45 % und für Sn2 : Bi2 bei 85 % : 15 %.

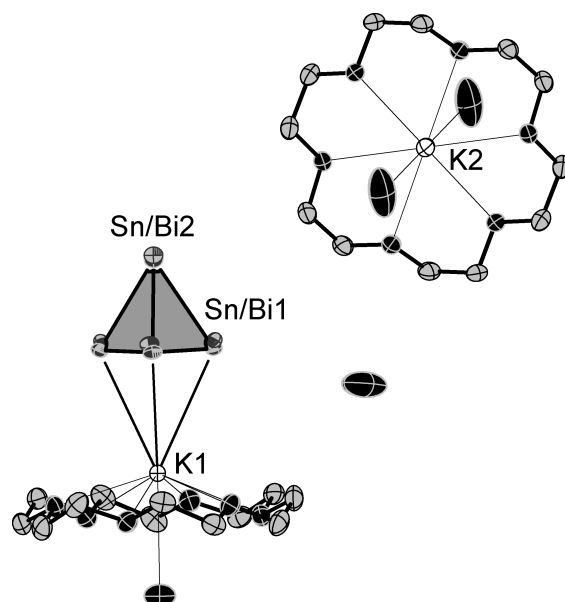


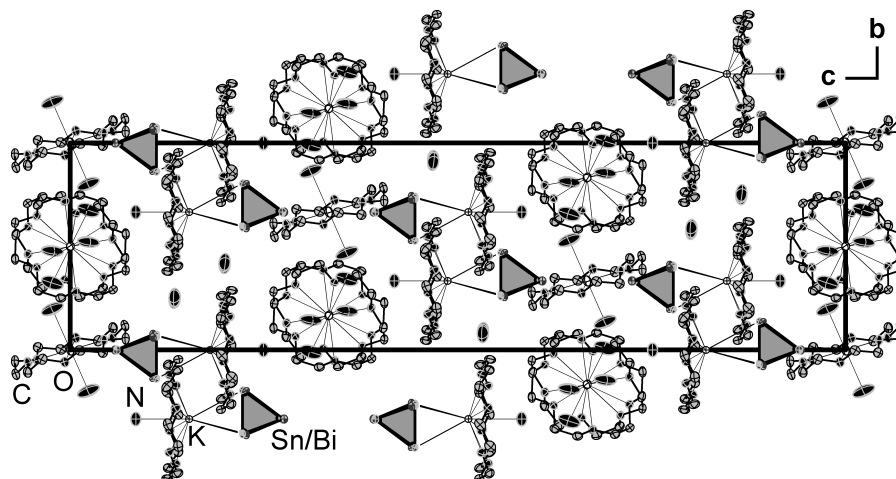
Abbildung 6.44 – Strukturausschnitt von 11; H-Atome nicht dargestellt

Summiert man über alle Positionen des Anions auf, so ergibt sich eine Summe von 2.5 Zinn- und 1.5 Bismutatomen und damit ein Elementverhältnis von 5 : 3. Dies entspricht jedoch keiner möglichen Zusammensetzung eines einzelnen Anions. Denkbar wäre zum einen die Überlagerung von  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$  mit  $[\text{Sn}_3\text{Bi}]^{3-}$  und zum anderen die Überlagerung von  $[\text{Sn}_4]^{4-}$  mit  $[\text{SnBi}_3]^-$ . In beiden Fällen muss ein bisher nicht röntgenographisch charakterisiertes Anion postuliert werden. Es ist jedoch zu vermuten, dass ersterer Fall der wahrscheinlichere ist. Zum einen hat sich gezeigt, dass das  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$  ubiquitär in Lö-

## 6.16 $[K@[18]\text{Krone-6}]_5[\text{Sn}_2\text{Bi}_2][\text{Sn}_3\text{Bi}] \cdot 14\text{NH}_3$ (11)

sungen der Festkörperphasen  $M^I\text{SnBi}$  ( $M^I = \text{Li-Cs}$ ) vorhanden ist und sehr bereitwillig kristallisiert. Zum anderen zeigen die in Kapitel 5.5 beschriebenen NMR-Untersuchungen, dass die beiden Anionen  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$  und  $[\text{Sn}_3\text{Bi}]^{3-}$  nebeneinander in Lösung existent sind. Dagegen konnten  $[\text{Sn}_4]^{4-}$  und  $[\text{SnBi}_3]^-$  nur massenspektroskopisch nachgewiesen werden. In beiden Fällen ergibt sich eine Gesamtladung beider Anionen von  $-5$ .

Die Ladungskompensation erfolgt vollständig über  $[K@[18]\text{Krone-6}]^+$ -Komplexe. K1 überkappt eine Dreiecksfläche des Anions mit einem durchschnittlichen Abstand von  $3.758 \text{ \AA}$  und ist dadurch um  $0.997(2) \text{ \AA}$  aus der Kronenetherebene ausgelenkt. Zusätzlich erfährt es eine Koordination durch ein Ammoniakmolekül im Abstand von  $3.218(6) \text{ \AA}$ . Die Koordinationssphäre von K2 wird durch zwei Ammoniakkontakte im Abstand von  $2.919(4) \text{ \AA}$  abgesättigt, wodurch keine Kation-Anion-Kontakte möglich sind. Die verbleibenden Ammoniakmoleküle sind als freies Kristallammoniak in der Zelle enthalten. Abbildung 6.45 zeigt die Lage der Strukturelemente innerhalb der Zelle.



**Abbildung 6.45** – Inhalt der Elementarzelle von  $[K@[18]\text{Krone-6}]_5[\text{Sn}_2\text{Bi}_2][\text{Sn}_3\text{Bi}] \cdot 14\text{NH}_3$  mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse; H-Atome nicht dargestellt



## 6.17 [K@[2.2.2]crypt]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · NH<sub>3</sub> (12)

### 6.17.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Es ist gelungen die Titelverbindung sowohl durch direkte Reduktion der Elemente in flüssigem Ammoniak in Anwesenheit von [2.2.2]crypt als auch durch Extraktion der Festkörperphase KSnBi darzustellen. Die genauen Einwaagen sind Tabelle 4.1 zu entnehmen.

Tabelle 6.26 enthält die Angaben zu Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung von [K@[2.2.2]crypt]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · NH<sub>3</sub>. Auch in dieser Struktur findet sich eine kombinierte Lage- und Besetzungsfehlordnung des [Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Anions. Alle Anionenpositionen wur-

**Tabelle 6.26** – [K@[2.2.2]crypt]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · NH<sub>3</sub> – Daten der Einkristallstrukturanalyse

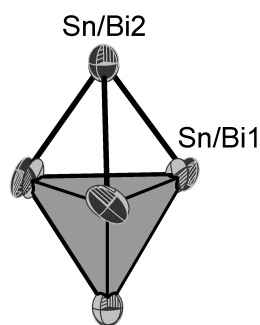
<b>Summenformel</b>	C <sub>36</sub> H <sub>75</sub> Bi <sub>2</sub> N <sub>5</sub> K <sub>2</sub> O <sub>12</sub> Sn <sub>2</sub>	<b>Temperatur</b>	123(1) K
<i>M<sub>r</sub></i>	1503.54 g·mol <sup>-1</sup>	<b>F(000)</b>	1452.0
<b>Kristallgröße</b>	0.19×0.15×0.10 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	22536
<b>Kristallform</b>	Plättchen	<b>unabhängige Reflexe</b>	1818
<b>Kristallfarbe</b>	schwarz	<b>2θ-Bereich</b>	6.87° – 52.63°
<b>Kristallsystem</b>	trigonal	<b>Completeness</b>	99.60 %
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> $\bar{3}$ <i>c</i> 1 (Nr. 165)		–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14
<i>μ</i>	8.037 mm <sup>-1</sup>	<b><i>hkl</i>-Bereich</b>	–14 ≤ <i>k</i> ≤ 14
<i>ρ</i>	1.951 g·cm <sup>-3</sup>		–27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
<i>a</i>	11.5750(1) Å	<b>H-Atome</b>	constraint
<i>b</i>	11.5750(1) Å	<i>R<sub>int</sub></i>	0.042
<i>c</i>	22.0614(5) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	multiscan
<i>α</i>	90°	<i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	0.612, 1.000
<i>β</i>	90°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (alle Reflexe)</b>	0.030, 0.077
<i>γ</i>	120°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))</b>	0.028, 0.076
<i>V</i>	2559.80(7) Å <sup>3</sup>	<i>S</i>	1.125
<i>Z</i>	2	<b>Parameter/Restraints</b>	99/0
<b>Gerät</b>	SuperNova (Mo)	<i>Δρ<sub>max</sub></i>	0.85 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Strahlung</b>	MoK <sub>α</sub> , $\bar{\lambda}$ = 0.71073 Å	<i>Δρ<sub>min</sub></i>	–1.77 e·Å <sup>-3</sup>

den anfangs durch Zinnatome besetzt und die Besetzungsfaktoren frei verfeinert. Diese deuteten auf eine Mischbesetzung mit Bismut hin. Dementsprechend wurden die Besetzungsfaktoren jeder Position über eine eigene freie Variable verfeinert. Im Anschluss wurden die Besetzungsfaktoren auf chemisch sinnvolle Werte gesetzt und festgehalten. Für die Atome Sn/Bi<sub>2</sub> musste ein EADP-Constraint verwendet werden. Auf die Konstruktion der Wasserstoffatome des freien Ammoniakmoleküls wurde verzichtet.

### 6.17.2 Strukturbeschreibung

Da die Verbindung isostrukturell zu **10** kristallisiert, wird in diesem Kapitel nur in Kürze auf die Unterschiede eingegangen.

In **12** liegt eine andere Besetzungsfehlordnung des  $[Sn_2Bi_2]^{2-}$ -Anions vor, welches noch einmal in Abbildung 6.46 dargestellt ist. Die Besetzung der einzelnen Positionen durch



**Abbildung 6.46** – Lage- und Besetzungsfehlordnung von  $[Sn_2Bi_2]^{2-}$  in  $[K@[2.2.2]crypt]_2[Sn_2Bi_2] \cdot NH_3$

Zinn und Bismut erfolgt wie durch die Symmetrieelemente vorgegeben. Die Position Sn/Bi1, die durch die dreizählige Achse vervielfacht wird, ist mit je 50 % Zinn und Bismut besetzt. Damit ergeben sich für die drei symmetrieäquivalenten Positionen eine Besetzung mit insgesamt 1.5 Bismut- und 1.5 Zinnatomen. Dementsprechend bleibt für die lagefehlgeordnete Position Sn/Bi2 eine Besetzung mit Zinn und Bismut von je 25 %. Unter Berücksichtigung der durch die Bismutatome verlaufenden Spiegelebene ergibt sich die Summe über Sn/Bi2 und Sn/Bi2' zu 0.5 Bismut- und 0.5 Zinnatomen.

Das Kaliumkation liegt im Gegensatz zu **10** fast mittig innerhalb des Kryptandmoleküls. Die K–N-Abstände betragen 2.957(4) Å und 2.959(5) Å, die K–O-Abstände errechnen sich zu 2.667(2) Å und 2.781(2) Å.

## 6.18 [K@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · DB[18]Krone-6 · 7 NH<sub>3</sub> (13)

### 6.18.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung [K@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · DB[18]Krone-6 · 7 NH<sub>3</sub> konnte durch Extraktion der Festkörperphase KSnBi in Anwesenheit einer äquimolaren Menge Kronenether dargestellt werden. Die exakten Einwaagen sind Tabelle 4.1 zu entnehmen.

Eine Übersicht über die Daten zu Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung von [K@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · DB[18]Krone-6 · 7 NH<sub>3</sub> gibt Tabelle 6.27. Die Fehlordnung des [Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Anions wurde zuerst mittels einer freien Verfeinerung der einzelnen Positionen berücksichtigt. Nach Auffinden aller Leichtatome wurde jede Position des Te-

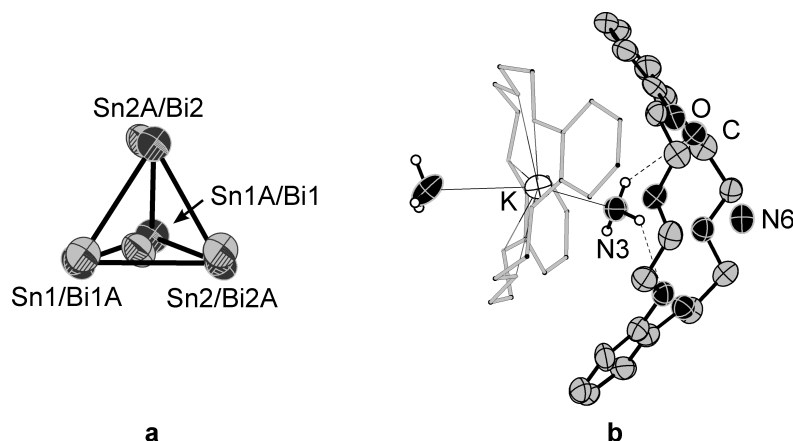
**Tabelle 6.27 – 13** – Daten der Einkristallstrukturanalyse

<b>Summenformel</b>	C <sub>60</sub> H <sub>93</sub> Bi <sub>2</sub> K <sub>2</sub> N <sub>7</sub> O <sub>18</sub> Sn <sub>2</sub>	<b>Temperatur</b>	123(1) K
<i>M<sub>r</sub></i>	1933.95 g·mol <sup>-1</sup>	<b><i>F</i>(000)</b>	1900.0
<b>Kristallgröße</b>	0.28 × 0.21 × 0.19 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	31655
<b>Kristallform</b>	Block	<b>unabhängige Reflexe</b>	11195
<b>Kristallfarbe</b>	schwarz	<b>2Θ-Bereich</b>	7.06° – 129.98°
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	<b>Completeness</b>	99.94 %
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 4)		–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15
<i>μ</i>	16.082 mm <sup>-1</sup>	<b><i>hkl</i>-Bereich</b>	–14 ≤ <i>k</i> ≤ 14
<i>ρ</i>	1.740 g·cm <sup>-3</sup>		–28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
<i>a</i>	12.9343(2) Å	<b>H-Atome</b>	constraint
<i>b</i>	12.1223(2) Å	<i>R<sub>int</sub></i>	0.063
<i>c</i>	24.3311(3) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	analytical
<i>α</i>	90°	<i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	0.017, 0.107
<i>β</i>	104.690(1)°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (alle Reflexe)</b>	0.075, 0.196
<i>γ</i>	90°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))</b>	0.074, 0.195
<i>V</i>	3690.25(10) Å <sup>3</sup>	<i>S</i>	1.028
<i>Z</i>	2	<b>Parameter/Restraints</b>	824/1
<b>Gerät</b>	Gemini R Ultra	<i>Δρ<sub>max</sub></i>	3.45 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Strahlung</b>	CuK <sub>α</sub> , <i>λ</i> = 1.54178 Å	<i>Δρ<sub>min</sub></i>	–1.39 e·Å <sup>-3</sup>

trahedrans mit Zinn- und Bismutatomen mischbesetzt und die Besetzungsfaktoren jeder Position mit einer freien Variablen verfeinert. Im Anschluss wurden die Besetzungen auf chemisch sinnvolle Werte gesetzt und festgehalten. Der Unterschied liegt dabei bei maximal drei Prozentpunkten. Da zwei Ellipsoide deutlich vergrößert waren, wurden EADP-Constraints gesetzt. Der Flack-Parameter ergab sich zu –0.019(12). Auf die Konstruktion der Wasserstoffatome freier Ammoniakmoleküle wurde verzichtet, da der Differenzfourierkarte keine Hinweise auf deren Lage entnommen werden konnten.

### 6.18.2 Strukturbeschreibung

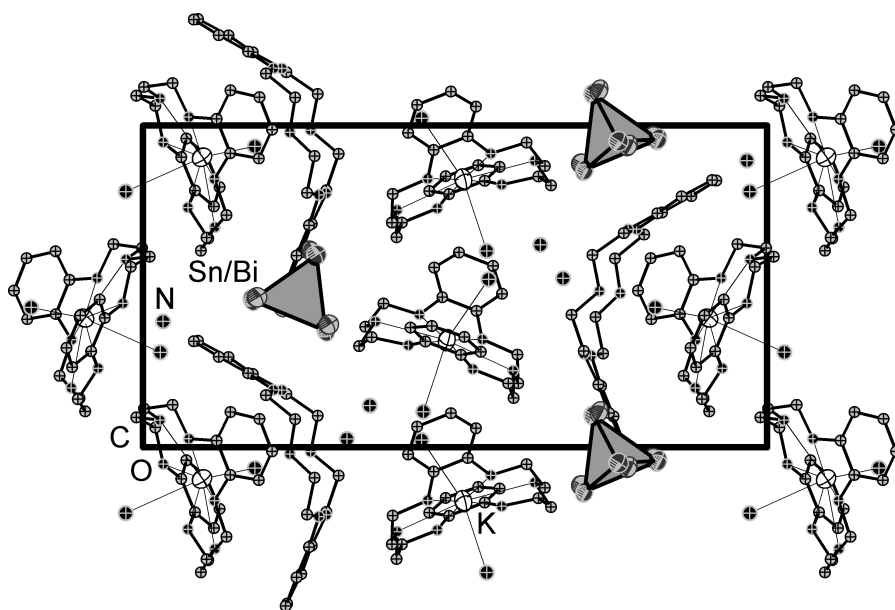
Der in der Struktur enthaltene  $[Sn_2Bi_2]^{2-}$ -Cluster unterliegt einer Besetzungsfehlordnung wie in Abbildung 6.47a dargestellt. Die Besetzungen der einzelnen Positionen ergaben



**Abbildung 6.47 – a)** Besetzungsfehlordnung des  $[Sn_2Bi_2]^{2-}$ -Clusters **b)** Wechselwirkung des unbesetzten Kronenethermoleküls mit Ammoniak; Wasserstoffbrückenbindungen als gestrichelte Linien und ein Kronenethermolekül im Drahtmodell dargestellt; H-Atome an Kronenethermolekülen nicht abgebildet

sich zu  $Sn1 : Bi1A = 35 \% : 65 \%$ ,  $Sn2 : Bi2A = Sn1A : Bi1 = 45 \% : 55 \%$  und  $Sn2A : Bi2 = 75 \% : 25 \%$ . Die Bindungslängen variieren zwischen  $2.686(6) \text{ \AA}$  und  $3.082(2) \text{ \AA}$ .

Als Gegenionen fungieren zwei  $[K@DB[18]Krone-6]^+$ -Komplexe. Die Koordinationssphäre der Kaliumatome wird in beiden Fällen durch zwei Ammoniakmoleküle im Abstand von  $2.827(14) \text{ \AA}$ – $3.15(2) \text{ \AA}$  abgesättigt, so dass keine stabilisierenden Kation-Anion-Kontakte ausgebildet werden können. Zusätzlich ist ein weiteres DB[18]Krone-6-Molekül vorhanden, dass über Wasserstoffbrückenbindungen, wie in Abbildung 6.47b gezeigt, an zwei Ammoniakmoleküle gebunden ist. Die Abstände  $d(H \cdots O)$  betragen dabei im Mittel  $2.57 \text{ \AA}$ , die Winkel  $\alpha(NHO)$  ergeben sich zu  $140.9(10)^\circ$  und  $148.3(9)^\circ$ . Über die genaue Lage der Wasserstoffatome an N6 lässt sich keine Aussage treffen, da hier keine Vorzugsrichtung der Koordination an die Sauerstoffatome gegeben ist. Abbildung 6.48 stellt den Inhalt der Elementarzelle mit Blick entlang der kristallographischen  $a$ -Achse dar.



**Abbildung 6.48** – Inhalt der Elementarzelle von **13** mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse; Leichtatome isotrop, H-Atome nicht dargestellt

## 6.19 [K@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 3.5 NH<sub>3</sub> (14)

### 6.19.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Darstellung von [K@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 3.5 NH<sub>3</sub> erfolgte durch Extraktion der Festkörperphase KSnBi mit flüssigem Ammoniak in Anwesenheit von DB[18]Krone-6. Nach mehreren Wochen wurde [Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] im Argongegenstrom zugegeben. Es ist jedoch davon auszugehen, dass zum Zeitpunkt der Zugabe die Kristalle der Titelverbindung bereits gebildet waren. Zu einem späteren Zeitpunkt konnten zusätzlich Kristalle der Verbindung [K@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 7 NH<sub>3</sub> isoliert werden. Die genauen Einwaagen sind Tabelle 4.1 zu entnehmen.

Tabelle 6.28 gibt eine Übersicht über die Daten zu Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung von [K@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 3.5 NH<sub>3</sub>. Die Fehlordnung des [Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-

**Tabelle 6.28** – [K@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 3.5 NH<sub>3</sub> – Daten der Einkristallstrukturanalyse

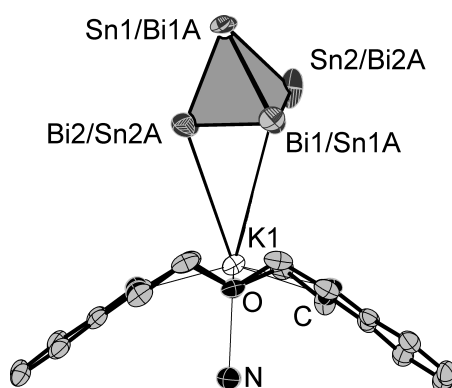
<b>Summenformel</b>	C <sub>40</sub> H <sub>58.5</sub> Bi <sub>2</sub> K <sub>2</sub> N <sub>3.5</sub> O <sub>12</sub> Sn <sub>2</sub>	<b>Temperatur</b>	123(1) K
<i>M<sub>r</sub></i>	1513.94 g·mol <sup>-1</sup>	<b><i>F</i>(000)</b>	1446.0
<b>Kristallgröße</b>	0.23×0.18×0.06 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	45112
<b>Kristallform</b>	Plättchen	<b>unabhängige Reflexe</b>	11615
<b>Kristallfarbe</b>	schwarz	<b>2θ-Bereich</b>	7.31°–60.05°
<b>Kristallsystem</b>	triklin	<b>Completeness</b>	99.84 %
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr. 2)		–15 ≤ <i>h</i> ≤ 15
<i>μ</i>	8.108 mm <sup>-1</sup>	<b><i>hkl</i>-Bereich</b>	–19 ≤ <i>k</i> ≤ 18
<i>ρ</i>	1.981 g·cm <sup>-3</sup>		–19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
<i>a</i>	11.8494(2) Å	<b>H-Atome</b>	constraint
<i>b</i>	14.7051(4) Å	<i>R<sub>int</sub></i>	0.025
<i>c</i>	14.8014(2) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	gaussian
<i>α</i>	82.001(2)°	<i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	0.281, 0.705
<i>β</i>	89.445(2)°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (alle Reflexe)</b>	0.027, 0.052
<i>γ</i>	83.544(2)°	<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> ))	0.022, 0.050
<i>V</i>	2537.76(9) Å <sup>3</sup>	<i>S</i>	1.038
<i>Z</i>	2	<b>Parameter/Restraints</b>	599/0
<b>Gerät</b>	SuperNova (Mo)	Δ <i>ρ<sub>max</sub></i>	0.97 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Strahlung</b>	MoK <sub>α</sub> , λ = 0.71073 Å	Δ <i>ρ<sub>min</sub></i>	–0.78 e·Å <sup>-3</sup>

Anions wurde unter Zuhilfenahme einer freien Variable für alle Positionen beschrieben. Aufgrund der Nähe zu einem Inversionszentrum wurde der Besetzungsfaktor des freien Ammoniakmoleküls auf 50 % reduziert. Auf die geometrische Konstruktion der Wasserstoffatome wurde in diesem Fall verzichtet.

### 6.19.2 Strukturbeschreibung

Die bestehende Besetzungsfehlordnung des anionischen Clusters ist in Abbildung 6.49 zu erkennen. Die Positionen Bi1/Sn1A und Bi2/Sn2A sind mit einem Elementverhältnis Bi:Sn = 56.90(9) % : 43.10(9) % besetzt, die anderen beiden Lagen des Tetrahedrans weisen das umgekehrte Besetzungsverhältnis auf.

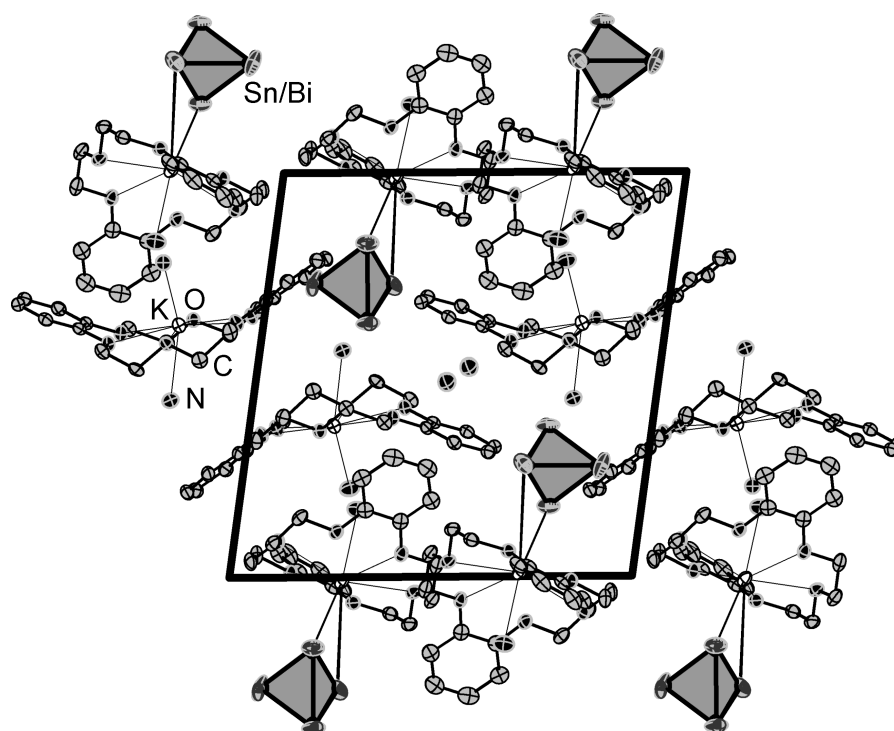
K1 überkappt  $\mu^2$ -artig diejenige Kante des Tetrahedrans, die die höchste Besetzung mit Bismutatomen besitzt. Durch die höhere Elektronegativität und der damit deutlich negativeren Ladung der Bismutatome im Vergleich zu den Zinnatomen erfolgt an dieser Stelle die stärkste elektrostatische Anziehung des Kations. Die K–Sn/Bi-Abstände lie-



**Abbildung 6.49** – Darstellung des fehlgeordneten  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ -Anions mit Koordination an einen  $[\text{K}@\text{DB}[18]\text{Krone-6}]^+$ -Komplex; H-Atome nicht abgebildet

gen zwischen 3.8569(12) Å–3.975(5) Å. Durch die Wechselwirkung mit dem Anion ist K1 um 0.6305(10) Å aus der Kronenetherebene ausgelenkt. Die Koordinationssphäre wird durch einen Ammoniakkontakt im Abstand von 2.880(3) Å abgesättigt. Der zweite  $[\text{K}@\text{DB}[18]\text{Krone-6}]^+$ -Komplex zeigt keine Kontakte zum Anion, dementsprechend liegt K2 innerhalb der Kronenetherebene. Die Absättigung der Koordinationssphäre erfolgt über zwei Ammoniakmoleküle mit Abständen von 2.806(2) Å und 2.949(3) Å. Der N–K–N-Winkel beträgt 147.20(8)°. Das unterbesetzte Ammoniakmolekül ist als freier Kristallammoniak in der Zelle, welche in Abbildung 6.50 dargestellt ist, enthalten.

6.19  $[K@DB[18]Krone-6]_2[Sn_2Bi_2] \cdot 3.5 NH_3$  (**14**)

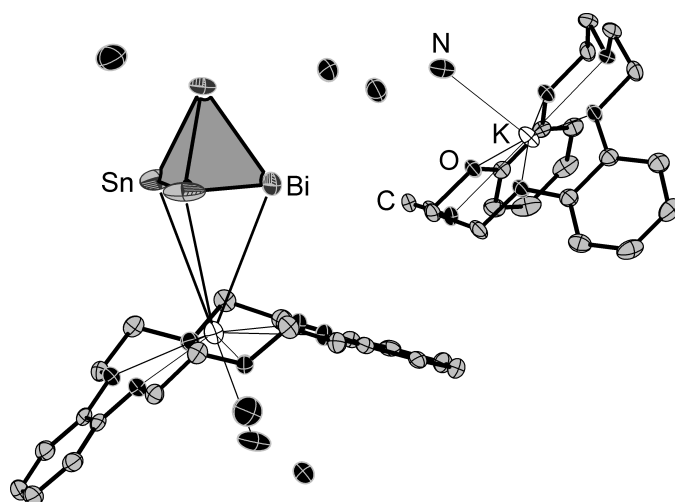


**Abbildung 6.50** – Ausschnitt aus der Struktur von **14**; Wasserstoffatome nicht dargestellt



## 6.20 [K@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 7 NH<sub>3</sub> (15)

Die Verbindung [K@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 7 NH<sub>3</sub>, welche das [Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Anion ohne Fehlordnung enthält, konnte bereits im Rahmen der vorangegangenen Masterarbeit [138] erhalten werden, so dass auf eine ausführliche Strukturbeschreibung an dieser Stelle verzichtet und lediglich auf die Variationen der Syntheseroute eingegangen wird. Abbildung 6.51 zeigt noch einmal die Formeleinheit der Verbindung.

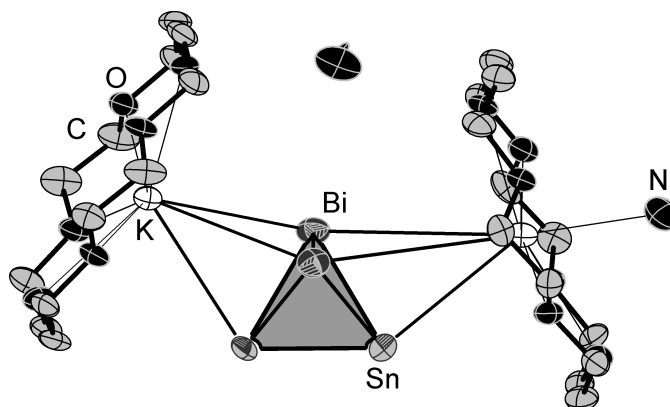


**Abbildung 6.51** – Formeleinheit von [K@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 7 NH<sub>3</sub>; H-Atome nicht abgebildet

In der Masterarbeit konnte [K@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 7 NH<sub>3</sub> durch Extraktion der Festkörperphase KSnBi mit flüssigem Ammoniak in Anwesenheit von DB[18]Krone-6 in Form schwarzer Kristalle erhalten werden. In dieser Arbeit sollte in Eintopfansätzen ausgehend von KSnBi und DB[18]Krone-6 eine weitere Umsetzung mit [Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], GePh<sub>4</sub> und [Cu(<sup>Et</sup>Cp)(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] erfolgen. Die exakten Einwaagen sind in Tabelle 4.1 gegeben. Jedoch kristallisierte in allen Fällen ausschließlich die Titelverbindung. Dies zeigt, dass viele Übergangsmetallkomplexe keinen oder zumindest kaum Einfluss auf die Bildung von Zinnbismutiden nehmen und dass bei den vorherrschenden tiefen Temperaturen auch keine Weiterreaktion stattfindet.

## 6.21 $[K@[18]\text{Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 2\text{NH}_3$ (16)

Auch die ohne Fehlordnung kristallisierende Struktur  $[K@[18]\text{Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 2\text{NH}_3$  konnte bereits im Rahmen der vorangegangenen Masterarbeit [138] erhalten werden. Abbildung 6.52 gibt noch einmal einen Überblick über die asymmetrische Einheit der Verbindung.



**Abbildung 6.52** – Asymmetrische Einheit von  $[K@[18]\text{Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 2\text{NH}_3$ ; H-Atome nicht abgebildet

In der Masterarbeit ist es gelungen  $[K@[18]\text{Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 2\text{NH}_3$  durch Extraktion von  $\text{KSnBi}$  mit flüssigem Ammoniak in Anwesenheit von  $[18]\text{Krone-6}$  zu synthetisieren. In dieser Arbeit wurde die Stöchiometrie der eingesetzten Festkörperphase variiert. Einmal wurde die zinnreiche Phase  $\text{K}_2\text{Sn}_3\text{Bi}$  und einmal die bismutreiche Phase  $\text{K}_2\text{SnBi}_3$  verwendet. Die genauen Einwaagen sind Tabelle 4.1 zu entnehmen. Eine Synthese ausgehend von  $\text{K}_3\text{SnBi}$  gelang nicht, da keine kristallinen Produkte erhalten werden konnten. Der geringe Einfluss der Zusammensetzung der Festkörperphase zeigt in Übereinstimmung mit den NMR-Untersuchungen, die Dominanz des  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ -Anions.

## 6.22 [Rb@[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 7 NH<sub>3</sub> (17)

### 6.22.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung [Rb@[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 7 NH<sub>3</sub> kristallisierte in Form schwarzer Blöcke aus einer Lösung von RbSnBi und [18]Krone-6 in flüssigem Ammoniak. Die genauen Einwaagen sind in Tabelle 4.1 gegeben.

Eine Übersicht über die Daten zu Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung von [Rb@[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 7 NH<sub>3</sub> gibt Tabelle 6.29. In der zu Beginn gefundenen orthorhombischen Raumgruppe *Pmmn* zeigten sich stark verzerrte Auslenkungsellipsoide der Kronenether- und Ammoniakmoleküle. Ein Symmetrieabstieg innerhalb der orthorhombischen Raumgruppen hatte keinen Einfluss auf die Fehlordnung. Nach Wahl ei-

**Tabelle 6.29** – [Rb@[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 7 NH<sub>3</sub> – Daten der Einkristallstrukturanalyse

<b>Summenformel</b>	C <sub>24</sub> H <sub>69</sub> N <sub>7</sub> O <sub>12</sub> Rb <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub>	<b>Temperatur</b>	123(1) K
<i>M<sub>r</sub></i>	1474.14 g·mol <sup>-1</sup>	<b><i>F</i>(000)</b>	1396.0
<b>Kristallgröße</b>	0.28 × 0.18 × 0.16 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	18215
<b>Kristallform</b>	Block	<b>unabhängige Reflexe</b>	8213
<b>Kristallfarbe</b>	schwarz	<b>2<math>\Theta</math>-Bereich</b>	6.87° – 51.25°
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	<b>Completeness</b>	99.58 %
<b>Raumgruppe</b>	<i>Pn</i> (Nr. 7)		–16 ≤ <i>h</i> ≤ 17
<i>μ</i>	9.929 mm <sup>-1</sup>	<b><i>hkl</i>-Bereich</b>	–12 ≤ <i>k</i> ≤ 12
<i>ρ</i>	1.946 g·cm <sup>-3</sup>		–19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
<i>a</i>	14.4392(7) Å	<b>H-Atome</b>	constraint
<i>b</i>	10.7785(6) Å	<i>R<sub>int</sub></i>	0.030
<i>c</i>	16.1610(8) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	multiscan
<i>α</i>	90°	<i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	0.030, 1.000
<i>β</i>	90.111(4)°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (alle Reflexe)</b>	0.034, 0.081
<i>γ</i>	90°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))</b>	0.030, 0.079
<i>V</i>	2515.2(2) Å <sup>3</sup>	<i>S</i>	1.064
<i>Z</i>	2	<b>Parameter/Restraints</b>	352/2
<b>Gerät</b>	Gemini R Ultra	<i>Δρ<sub>max</sub></i>	1.17 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Strahlung</b>	MoK <sub>α</sub> , <i>λ</i> = 0.71073 Å	<i>Δρ<sub>min</sub></i>	–0.83 e·Å <sup>-3</sup>

ner monoklinen Zellaufstellung wurde durch XPREP die zentrosymmetrische Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n* vorgeschlagen, jedoch erfolgte hier eine chemisch nicht sinnvolle Vervielfachung des Anions. Ein weiterer Symmetrieabstieg zur nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pn* ließ ein deutlich differenzierteres Fehlordnungsmodell zu. Nur ein Kronenethermolekül verblieb durch eine Rotation um ca. 30° fehlgeordnet. Die Sauerstoffatome der beiden Lagen wurden über eine gemeinsame freie Variable verknüpft (Besetzungsverhält-

## 6.22 [Rb@[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 7 NH<sub>3</sub> (17)

nis 47.1(1) % : 52.9(1) %). Die Kohlenstoffatome kamen dabei miteinander zur Deckung, so dass für diese eine vollständige Besetzung angenommen werden konnte. Die Verfeinerung des Kronenethermoleküls sowie einiger Ammoniakmoleküle konnte jedoch nur isotrop erfolgen, aus diesem Grund wurde auch auf die geometrische Konstruktion der Wasserstoffatome verzichtet. Innerhalb des nicht fehlgeordneten Kronenethers musste ein EADP-Befehl gesetzt werden. Der Flack-Parameter ergab sich zu 0.181(6). Dies wurde mit dem Zwillingsgesetz  $(-1\ 0\ 0)$   $(0\ -1\ 0)$   $(0\ 0\ -1)$  berücksichtigt. Der BASF verfeinerte auf einen Wert von 0.185(11).

### 6.22.2 Strukturbeschreibung

Das in der Struktur enthaltene [Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Anion zeigt wie in Verbindung [K@[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 2 NH<sub>3</sub> keine Fehlordnung. Die einzelnen Bindungslängen gibt Tabelle 6.30 wieder. Diese verhalten sich wie für die Stellung der Elemente im Periodensystem erwar-

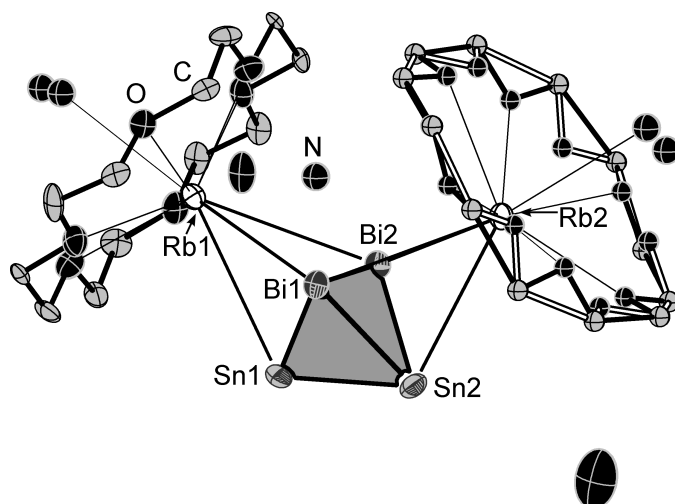
**Tabelle 6.30** – Bindungslängen des [Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Anions in [Rb@[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 7 NH<sub>3</sub>

A–A	<i>d</i> / Å	A–A	<i>d</i> / Å	A–A	<i>d</i> / Å
Sn1–Sn2	2.9043(9)	Sn1–Bi2	2.9816(16)	Sn2–Bi2	2.9818(15)
Sn1–Bi1	2.9860(15)	Sn2–Bi1	2.9814(15)	Bi1–Bi2	3.0254(5)

tet. Die homoatomare Zinnbindung ist deutlich kürzer als die homoatomare Bismutbindung. Die heteroatomaren Bindungen weisen dazwischenliegende Werte auf. Zudem stimmen die Bindungslängen gut mit den in Verbindung [K@[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>] · 2 NH<sub>3</sub> [138] gefundenen Bindungslängen überein.

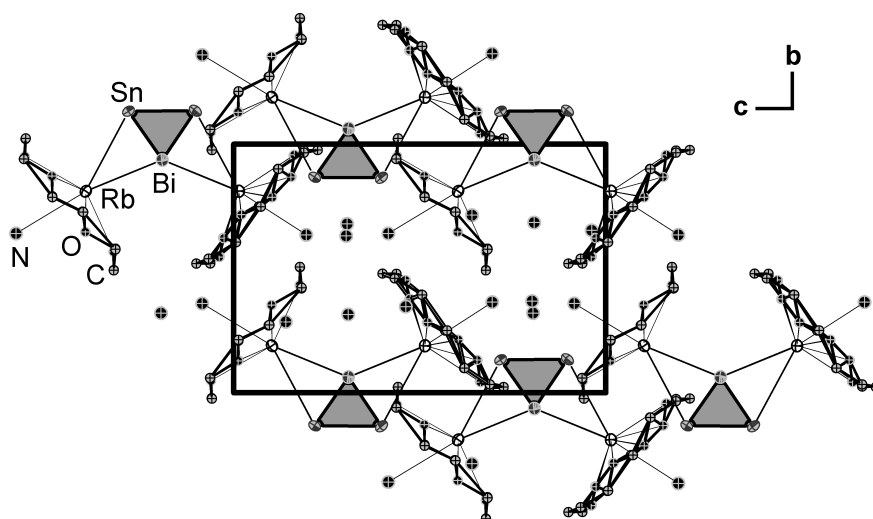
Ebenfalls übereinstimmend findet die  $\mu^3$ -artige Überkappung durch die beiden Rubidiumkationen statt. Diese ist in Abbildung 6.53 gezeigt. Die Kationen sitzen über den Dreiecksflächen des Tetrahedrans, welche aus zwei Bismut- und einem Zinnatom aufgebaut sind. Aufgrund der höheren Elektronegativität der Bismutatome ist hier eine erhöhte negative Ladung und damit eine erhöhte elektrostatische Anziehung anzunehmen. Die Rb–Bi-Abstände betragen im Mittel 3.894 Å, die Rb–Sn-Abstände liegen bei durchschnittlich 3.949 Å. Rb1 ist durch die Wechselwirkung mit dem Anion um 0.923(4) Å aus der Kronenetherebene ausgelenkt. Für Rb2 wurde die Ausgleichsebene durch alle zwölf la-gefehlgeordneten Sauerstoffpositionen gelegt. Hier ergibt sich ein mittlerer Abstand von 1.022 Å. Die Koordinationssphäre der Rubidiumkationen wird durch je einen Kontakt zu einem Ammoniakmolekül abgesättigt. Die Rb–N-Abstände betragen durchschnittlich

6 Einkristallstrukturanalysen und quantenchemische Rechnungen an erhaltenen  
Zinnbismutid-Verbindungen



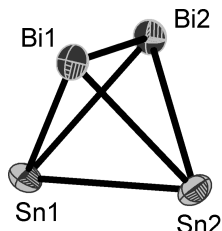
**Abbildung 6.53** – Asymmetrische Einheit von  $[\text{Rb}@18]\text{Krone-6}_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 7 \text{NH}_3$ ; H-Atome nicht abgebildet; Fehlordnung des Kronenethers durch leere und gefüllte Bindungen angedeutet

3.54 Å. Die verbleibenden Ammoniakmoleküle sind als freies Kristallammoniak in der Zelle, welche in Abbildung 6.54 dargestellt ist, enthalten.



**Abbildung 6.54** – Inhalt der Elementarzelle von **17**; Leichtatome isotrop, H-Atome nicht abgebildet

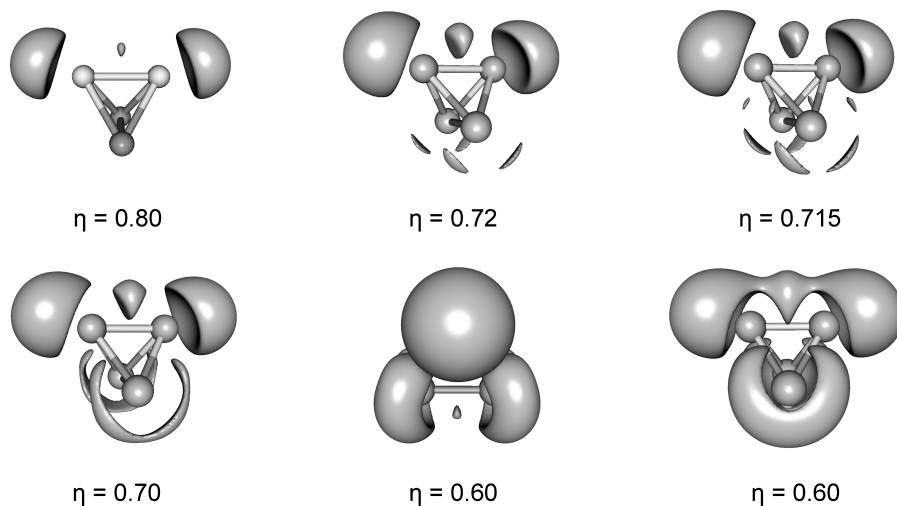
## 6.23 Quantenchemische Rechnungen an $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$



Da in Bezug auf das  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$  bereits einige theoretische Rechnungen durch verschiedene Arbeitsgruppen [150–152] durchgeführt wurden, beschränkt sich die Betrachtung in dieser Arbeit auf Untersuchungen der Bindungsverhältnisse mittels der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF).

Nach der Beschreibung durch das Zintl-Klemm-Busmann-Konzept erwartet man ein freies Elektronenpaar an jedem Atom, wobei die Ladung auf den Zinnatomen lokalisiert ist. Die Bindungen sind formal  $2c$ -Bindungen. Diese Sichtweise wird durch die Elektronenlokalisierungsfunktion gestützt. Eine Übersicht für verschiedene Isoflächenwerte der ELF gibt Abbildung 6.55. Bei einem Wert von  $\eta = 0.80$  zeigen sich die beiden monosynaptischen Bassins der Zinnatome sowie das disynaptische Bassin der Zinnbindung. Auffällig ist an dieser Stelle die Lage der Attraktoren der monosynaptischen Bassins. Diese liegen beinahe auf einer Verlängerung der Kernverbindungsachse der Zinnatome, nicht aber wie durch eine maximale Elektronenabstoßung erwartet, radial von der gegenüberliegenden Dreiecksfläche wegweisend. Im Vergleich zu den bereits vorgestellten Zinnbismutidclustern ist auch die Lokalisierung des disynaptischen Bassins zwischen den Zinnatomen sehr hoch. In den bisher beschriebenen Fällen waren die Lokalisationsdomänen erst bei Isoflächenwerten um 0.65 sichtbar. Die Integrale über die Elektronendichte kommen mit  $2.25 e^-$  bzw.  $2.30 e^-$  ( $\sigma^2 = 1.34$  bzw.  $1.35$ ;  $\sigma_R^2 = 59\%$ ) für die monosynaptischen Bassins und  $1.91 e^-$  ( $\sigma^2 = 1.19$ ;  $\sigma_R^2 = 62\%$ ) für das disynaptische Bassin den klassisch erwarteten Werten sehr nahe. Bei  $\eta = 0.72$  werden die Isoflächen der monosynaptischen Bassins an den Bismutatomen sichtbar, die im Vergleich zu den Lokalisationsdomänen der Zinnatome eine deutlich flachere Form besitzen. Entgegen den Erwartungen treten je Bismutatatom zwei Attraktoren auf. Eine eindeutige Erklärung kann an dieser Stelle nicht gegeben werden, ein Grund hierfür kann in der Symmetrie des Anions liegen, in der beide Positionen gleich bevorzugt sind. Zudem sind die beiden ELF-Maxima nicht sehr stark ausgeprägt, was an der schnellen Verwachsung der Lokalisationsdomänen ( $\eta = 0.70$ ) abgelesen werden kann. Die zusammengefasste Population der beiden Bassins beträgt  $2.74 e^-$  ( $\sigma^2 =$

2.00;  $\sigma_R^2 = 73\%$ ) und ist damit erwartungsgemäß höher als in den monosynaptischen Bassins der Zinnatome. Bei dem nur leicht geringeren Wert von  $\eta = 0.715$  treten die



**Abbildung 6.55** – Elektronenlokalisierungsfunktion von  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$

disynaptischen Bassins der heteroatomaren Bindungen auf, die im Mittel mit  $1.67 e^-$  ( $\sigma^2 = 1.14$ ;  $\sigma_R^2 = 68\%$ ) populiert sind. Das disynaptische Bassins der Bi–Bi-Bindung tritt letztendlich bei  $\eta = 0.6$  auf. Das Integral ergibt hier einen Wert von  $1.22 e^-$  ( $\sigma^2 = 0.92$ ;  $\sigma_R^2 = 75\%$ ), womit sich der bisher festgestellte Trend zur Verschiebung der Elektronen aus den Bindungen in die monosynaptischen Bassins weiter fortsetzt. Auffällig für alle Attraktoren der disynaptischen Bassins ist die weite Entfernung von den Kernverbindungsachsen, die auch im Vergleich zu den bisher beschriebenen Clustern deutlich vergrößert ist. Da es sich in der Reihe der vorgestellten Zinnbismutide bei  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$  um den kleinsten Cluster handelt, ist hier von einer deutlich erhöhten Käfigspannung und damit von einem verstärkten Ausweichen der Elektronen an die Außenseiten des Clusters auszugehen. Weiterhin befinden sich die Bassins in größerer räumlicher Nähe zueinander als für die anderen Zinnbismutide. Dementsprechend treten nicht nur zwischen den disynaptischen und den angrenzenden monosynaptischen Bassins, sondern auch zwischen benachbarten disynaptischen Bassins erhöhte Delokalisationsindizes auf. Eine Fluktuation der Elektronen über den gesamten Käfig ist damit wahrscheinlich. Trotz des Fehlens einer  $3c$ -Bindung und der erhöhten räumlichen Beweglichkeit der Elektronen stimmen die Absolutwerte der Populationen und Varianzen ( $\sigma^2$  und  $\sigma_R^2$ ) mit denen der anderen Zinnbismutide sehr gut überein.

## 6.24 Zusammenfassender Überblick

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass durch unterschiedliche große Gegenionen und den Einsatz verschiedener chelatisierender Reagenzien bisher unbekannte Cluster kristallisiert werden können, auf deren Existenz bereits Hinweise durch ESI-MS-Untersuchungen vorlagen. Eine Fehlordnung der Anionen kann in vielen Fällen durch den Einsatz von [18]Krone-6, wie etwa der Verbindung  $[\text{Rb}@[18]\text{Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 7 \text{NH}_3$ , verhindert werden. Die erhaltenen Verbindungen  $[\text{Rb}@[2.2.2]\text{crypt}]_3[\text{Sn}_3\text{Bi}_5] \cdot 14.87 \text{NH}_3$  und  $[\text{Cs}@[2.2.2]\text{crypt}]_6[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]_2 \cdot 9.53 \text{NH}_3$  zeigen, dass trotz ihrer Größe durchaus auch Rubidium- und Cäsiumkationen durch [2.2.2]crypt chelatisierbar sind.

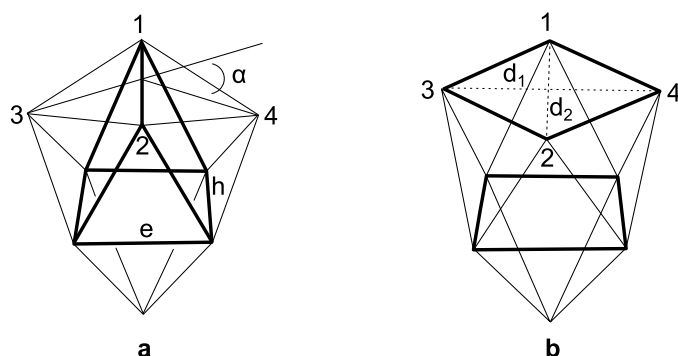
Quantenchemische Rechnungen belegen, dass für Zinnbismutide, die eine Zinndreiecksfläche besitzen, 3c-Bindungen ein gängiges Bindungsmotiv sind. Ungeachtet der Art der Bindung erfolgt für alle Zinnbismutide eine Depopulierung der Bindungen zugunsten der freien Elektronenpaare. Aufgrund der auftretenden Käfigspannung sind die Bindungen zudem als »gebogen« zu betrachten, was im besonderen auf das  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ -Anion zutrifft. Das  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ -Anion konnte als mögliche Zwischenstufe bei der Bildung größerer Cluster wie dem  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$  oder dem  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$  identifiziert werden und stellt damit die typische, von anderen Gruppen des Periodensystems abgeleitete Betrachtungsweise dieser Cluster als einfach überkappte nortricyclanartige Käfige in Frage.



## 7 Einkristallstrukturanalysen erhaltener Stannidverbindungen

### 7.1 Einleitung

Die Polyederform der Nonatetreliedanionen  $[T_9]^{x-}$  kann anhand verschiedener geometrischer Parameter miteinander verglichen werden. Im Falle einer zweifach negativen Ladung des Nonatetreliedanions ( $[T_9]^{2-}$ ) liegt ein *closo*-Cluster vor, dessen Polyeder ein dreifach überkapptes trigonales Prisma ist. In diesem ist die Prismenhöhe  $h$  gleich der Kantenlänge  $e$  des Prismas. Bei einer vierfach negativen Ladung des Nonatetreliedanions ( $[T_9]^{4-}$ ) führen die zwei zusätzlichen Elektronen zu einem *nido*-Cluster mit einfach überkappter quadratisch antiprismatischer Struktur. Das Diagonalenverhältnis  $d = \frac{d_1}{d_2}$  (mit  $d_1 \geq d_2$ ) der quadratischen Flächen ergibt sich hierbei zu 1 und die Dreiecksflächen 1–2–3 und 1–2–4 liegen in einer Ebene ( $\alpha = 0^\circ$ ). Abbildung 7.1 veranschaulicht die beschriebenen Parameter. Für  $[T_9]^{3-}$ -Ionen wird eine Mischform der beiden Grenzstrukturen



**Abbildung 7.1 – a)** dreifach überkapptes trigonales Prisma ( $D_{3h}$ -Symmetrie) **b)** einfach überkapptes quadratisches Antiprisma ( $C_{4v}$ -Symmetrie); Bild in Anlehnung an [145, 153, 154]

erwartet. Bei den in diesem Kapitel vorgestellten Polyanionen handelt es sich ausschließlich um den  $[Sn_9]^{4-}$ -Cluster, der bereits in vielen Arbeiten charakterisiert worden ist. Auf die Raman- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurde bereits in den Kapiteln 5.3 und 5.5 eingegangen, so dass sich der hier gegebene Überblick ausschließlich

## 7.1 Einleitung

auf Solvatstrukturen des unsubstituierten  $[\text{Sn}_9]^{x-}$ -Anions beschränkt.

Die ersten röntgenographischen Charakterisierungen des  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Anions in den Verbindungen  $\text{Na}_4[\text{Sn}_9] \cdot 7 \text{ en}$  [155] bzw.  $[\text{Na}@[2.2.2]\text{crypt}]_4[\text{Sn}_9]$  [149] wurden 1976 durch Strähle et al. bzw. Corbett et al. veröffentlicht. Im Jahr 1983 gelang Corbett et al. die erste Charakterisierung des  $[\text{Sn}_9]^{3-}$ -Anions in der Verbindung  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_3[\text{Sn}_9] \cdot 1.5 \text{ en}$  [156]. Die bis heute bekannten Kristallstrukturen weisen sowohl in der Wahl des Alkalimetalls als auch des chelatisierenden Reagenzes eine große Bandbreite auf. Korber et al. erhielten die Verbindungen  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4[\text{Sn}_9] \cdot \text{NH}_3$  [78] und  $[\text{Rb}@[18]\text{Krone-6}][\text{Rb}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{Rb}_2[\text{Sn}_9] \cdot 5 \text{ NH}_3$  [157] aus flüssigem Ammoniak. Durch den Einsatz von [12]Krone-4 gelang Sevov et al. die Synthese von  $[\text{K}@([12]\text{Krone-4})_2]_2[\text{K}@[12]\text{Krone-4}]_2[\text{Sn}_9] \cdot 4 \text{ en}$  [146]. Fässler et al. fügten dieser Reihe von Strukturen die Verbindungen  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{Cs}_7[\text{Sn}_9]_2 \cdot 3 \text{ en}$  [145] und  $[\text{K}@[18]\text{Krone-6}]_3\text{K}[\text{Sn}_9] \cdot \text{en}$  [154] des vierfach negativ geladenen Nonastannids sowie  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_6[\text{Sn}_9]_2 \cdot 1.5 \text{ en} \cdot 0.5 \text{ tol}$  [147] und  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_3[\text{Sn}_9] \cdot 0.5 \text{ en}$  [158] des nur dreifach negativ geladenen Nonastannids hinzu.

## 7.2 [K@DB[18]Krone-6]<sub>4</sub>[Sn<sub>9</sub>] · 9 NH<sub>3</sub> (18)

### 7.2.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Aus der Umsetzung von KSnBi mit DB[18]Krone-6 in Anwesenheit von Ni(COD)<sub>2</sub> konnten weinrote Kristalle der Verbindung [K@DB[18]Krone-6]<sub>4</sub>[Sn<sub>9</sub>] · 9 NH<sub>3</sub> isoliert werden. Die genauen Einwaagen sind Tabelle 4.2 zu entnehmen.

Tabelle 7.1 gibt eine Übersicht über die Daten zur Kristallmessung, Strukturlösung und -verfeinerung von [K@DB[18]Krone-6]<sub>4</sub>[Sn<sub>9</sub>] · 9 NH<sub>3</sub>. Bereits während der Orientierungsmessung fiel auf, dass die Reflexintensität zu höheren  $\Theta$ -Werten sehr schnell stark abnahm. Dieses Verhalten zeigte sich jedoch bei allen in diesem Rahmen gemessenen Kristallen. Bemerkbar machte sich die schlechte Datenqualität insbesondere bei den stark

**Tabelle 7.1** – [K@DB[18]Krone-6]<sub>4</sub>[Sn<sub>9</sub>] · 9 NH<sub>3</sub> – Daten der Einkristallstrukturanalyse

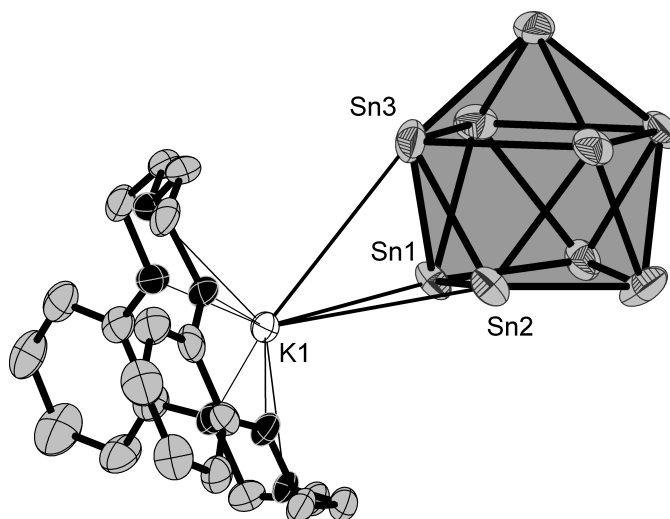
<b>Summenformel</b>	C <sub>80</sub> H <sub>123</sub> K <sub>4</sub> N <sub>9</sub> O <sub>24</sub> Sn <sub>9</sub>	<b>Temperatur</b>	123(1) K
$M_r$	2819.48 g·mol <sup>-1</sup>	<b><math>F(000)</math></b>	2768.0
<b>Kristallgröße</b>	0.08×0.10×0.12 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	75479
<b>Kristallform</b>	Block	<b>unabhängige Reflexe</b>	20828
<b>Kristallfarbe</b>	weinrot	<b>2<math>\Theta</math>-Bereich</b>	6.24°–49.95°
<b>Kristallsystem</b>	triklin	<b>Completeness</b>	99.81 %
<b>Raumgruppe</b>	$P\bar{1}$ (Nr.2)		$-18 \leq h \leq 18$
$\mu$	2.072 mm <sup>-1</sup>	<b><math>hkl</math>-Bereich</b>	$-23 \leq k \leq 23$
$\rho$	1.586 g·cm <sup>-3</sup>		$-23 \leq l \leq 23$
$a$	15.6751(2) Å	<b>H-Atome</b>	constraint
$b$	19.4804(3) Å	$R_{int}$	0.0538
$c$	19.8100(3) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	multiscan
$\alpha$	81.789(1)°	$T_{min}, T_{max}$	0.78, 1.00
$\beta$	86.866(1)°	<b><math>R1, wR2</math> (alle Reflexe)</b>	0.109, 0.262
$\gamma$	80.539(1)°	<b><math>R1, wR2</math> (<math>I \geq 2\sigma(I)</math>)</b>	0.079, 0.229
$V$	5902.66(15) Å <sup>3</sup>	$S$	1.066
$Z$	2	<b>Parameter/Restraints</b>	1140/0
<b>Gerät</b>	SuperNova (Mo)	$\Delta\rho_{max}$	4.26 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Strahlung</b>	MoK $\alpha$ , $\bar{\lambda} = 0.71073$ Å	$\Delta\rho_{min}$	-2.31 e·Å <sup>-3</sup>

vergrößerten Auslenkungsellipsoiden der Leichtatome. Der Differenzfourierkarte konnten keine Hinweise auf die Lage der Wasserstoffatome freier Ammoniakmoleküle entnommen werden, auf deren geometrische Konstruktion wurde deshalb verzichtet.

### 7.2.2 Strukturbeschreibung

Die Sn–Sn-Bindungslängen im  $[Sn_9]^{4-}$ -Anion, welches in Abbildung 7.2 dargestellt ist, variieren zwischen 2.8961(11) Å und 3.3729(13) Å. Für Cluster nahe der  $C_{4v}$ -Symmetrie liegen typische Sn–Sn-Bindungslängen zwischen 2.9 Å–3.2 Å [78, 149, 157]. Durch eine Verzerrung hin zur  $D_{3h}$ -Symmetrie weiten sich Bindungen der Vierecksflächen des  $[Sn_9]^{4-}$  auf. Hier sind Bindungslängen bis ca. 3.4 Å bekannt [145, 146]. Für das vorliegende Clusteranion ergibt das Diagonalenverhältnis einen Wert von  $d = 1.16$ , der Winkel  $\alpha$  beträgt 10.62°. Zur Berechnung des  $h/e$ -Verhältnisses wurden die gemittelten Atomabstände verwendet, so dass sich dieses zu 1.15 ergibt.

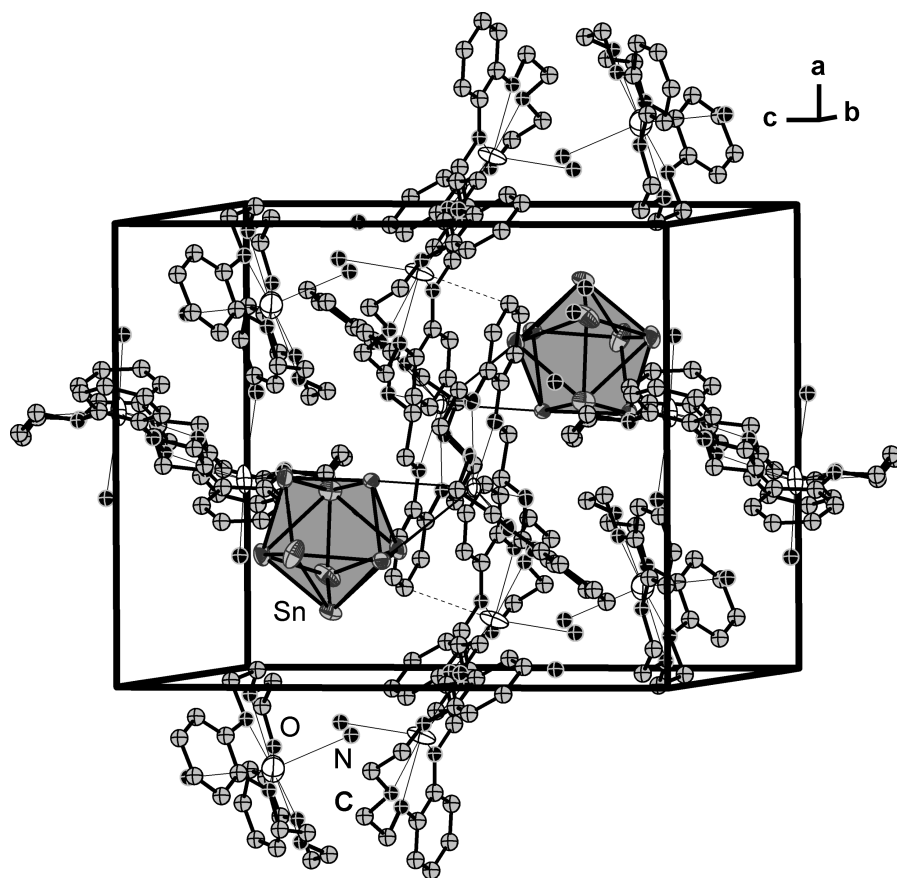
Über die durch Sn1–Sn2–Sn3 aufgespannte Dreiecksfläche koordiniert der  $[Sn_9]^{4-}$ -Käfig  $\eta^3$ -artig an einen  $[K@DB[18]Krone-6]^+$ -Komplex. Aufgrund dieser Wechselwirkung ist K1 um 1.010(4) Å aus der Kronenetherebene ausgelenkt, die K1–Sn-Abstände liegen zwischen 3.493(2) Å–4.010(2) Å. Drei weitere  $[K@DB[18]Krone-6]^+$ -Komplexe sor-



**Abbildung 7.2** – Darstellung des  $[Sn_9]^{4-}$ -Käfigs mit Koordination an einen  $[K@DB[18]Krone-6]^+$ -Komplex; H-Atome nicht dargestellt

gen für Ladungsneutralität, weisen jedoch keine Kontakte zum Anion auf. Die Koordinationssphäre des Kaliumatoms K2 wird durch ein Ammoniakmolekül im Abstand von 2.850(17) Å sowie einem Kontakt zum p- $\pi$ -Orbital des Kohlenstoffatoms C8 im Abstand von 3.265(17) Å abgesättigt. K3 und K4 besitzen je zwei zusätzliche Kontakte zu Ammoniakmolekülen, die mit Abständen zwischen 2.84(2) Å und 2.973(13) Å sowie N–K–N-Winkeln von 149.0(6)° und 162.8(9)° an die Kationen koordinieren. Zusätzlich sind in der asymmetrischen Einheit vier freie Ammoniakmoleküle enthalten. Eine Übersicht

über die Lage der Strukturelemente innerhalb der Elementarzelle gibt Abbildung 7.3.



**Abbildung 7.3** – Inhalt der Elementarzelle von  $[\text{K@DB[18]Krone-6}]_4[\text{Sn}_9] \cdot 9 \text{NH}_3$ ; H-Atome nicht dargestellt, Leichtatome isotrop abgebildet

### 7.3 $[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]_7\text{Cs}[\text{Sn}_9]_2 \cdot 11 \text{NH}_3$ (19)

## 7.3 $[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]_7\text{Cs}[\text{Sn}_9]_2 \cdot 11 \text{NH}_3$ (19)

### 7.3.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung  $[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]_7\text{Cs}[\text{Sn}_9]_2 \cdot 11 \text{NH}_3$  konnte als zweites Reaktionsprodukt neben der Verbindung  $[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]_4[\text{Sn}_4\text{Bi}_4] \cdot 12 \text{NH}_3$  aus der Umsetzung der Festkörperphase  $\text{CsSnBi}$  mit  $[18]\text{Krone-6}$  gewonnen werden (siehe Tabelle 4.2).

Tabelle 7.2 gibt eine Übersicht über die Daten der Kristallmessung, Strukturlösung und -verfeinerung von  $[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]_7\text{Cs}[\text{Sn}_9]_2 \cdot 11 \text{NH}_3$ . Mit Hilfe des Programmes XPREP wurde anfänglich die zentrosymmetrische Raumgruppe  $P2_1/n$  ermittelt. Für diese Raumgruppe sprach die  $|E^2 - 1|$ -Statistik, die mit einem Wert von 0.910 nah am erwarteten Wert von 0.968 für eine zentrosymmetrische Struktur lag. Auffällig waren je-

**Tabelle 7.2** –  $[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]_7\text{Cs}[\text{Sn}_9]_2 \cdot 11 \text{NH}_3$  – Daten der Einkristallstrukturanalyse

<b>Summenformel</b>	$\text{C}_{84}\text{H}_{201}\text{Cs}_8\text{N}_{11}\text{O}_{42}\text{Sn}_{18}$	<b>Temperatur</b>	123(1) K
$M_r$	5237.25 g·mol <sup>-1</sup>	<b><math>F(000)</math></b>	4972.0
<b>Kristallgröße</b>	0.1 × 0.1 × 0.1 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	109425
<b>Kristallform</b>	Block	<b>unabhängige Reflexe</b>	28766
<b>Kristallfarbe</b>	weinrot	<b>2<math>\Theta</math>-Bereich</b>	3.3° – 52.1°
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	<b>Completeness</b>	95.03 %
<b>Raumgruppe</b>	$P2_1$ (Nr. 4)	<b><math>hkl</math>-Bereich</b>	$-21 \leq h \leq 21$ $-15 \leq k \leq 15$ $-41 \leq l \leq 41$
$\mu$	4.521 mm <sup>-1</sup>	<b>H-Atome</b>	—
$\rho$	2.143 g·cm <sup>-3</sup>	$R_{int}$	0.085
$a$	18.1960(12) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	keine
$b$	13.1355(8) Å	$T_{min}, T_{max}$	—, —
$c$	34.148(2) Å	<b><math>R1, wR2</math> (alle Reflexe)</b>	0.083, 0.161
$\alpha$	90°	<b><math>R1, wR2</math> (<math>I \geq 2\sigma(I)</math>)</b>	0.061, 0.151
$\beta$	90.120(5)°	$S$	1.016
$\gamma$	90°	<b>Parameter/Restraints</b>	720/0
$V$	8161.9(9) Å <sup>3</sup>	$\Delta\rho_{max}$	1.73 e·Å <sup>-3</sup>
$Z$	2	$\Delta\rho_{min}$	-2.40 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Gerät</b>	STOE IPDS I		
<b>Strahlung</b>	MoK $\alpha$ , $\bar{\lambda} = 0.71073$ Å		

doch 37 Auslöschungen mit  $I > 3\sigma$ , die gegen die  $n$ -Gleitspiegelebene sprachen. Bei der Strukturverfeinerung in Raumgruppe  $P2_1/n$  war ein  $[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]^+$ -Komplex stark fehlgeordnet. Zu beobachten war eine Lagefehlordnung des Kronenethermoleküls sowie eine Lagefehlordnung des Cäsiumatoms Cs8, dass aufgrund des vorhandenen Inversionszentrums mit einer Besetzung von je 50 % auf beiden Seiten der Kronenetherebene zu finden war. Das Inversionszentrum verzerrte das Kronenethermolekül jedoch derart, dass

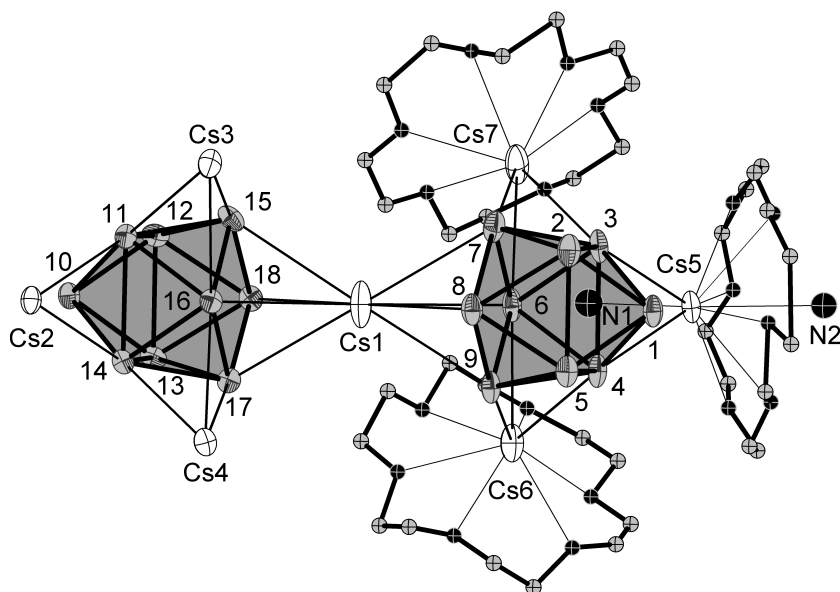
eine sinnvolle Beschreibung der Fehlordnung nicht möglich war. Durch einen Symmetrieabstieg zur chiralen Raumgruppe  $P2_1$  konnte ein sinnvolles Modell erhalten werden. Die fehlgeordneten Cäsiumlagen Cs8 und Cs8A, sowie die fehlgeordneten Sauerstofflagen des Kronenethers wurden über eine gemeinsame freie Variable verknüpft. Die Lagen der Kohlenstoffatome kamen wieder miteinander zur Deckung, so dass hier eine Besetzung von 100 % angenommen werden konnte. Ein Bruch der Zentrosymmetrie erfolgte zudem durch die an das fehlgeordnete Cäsiumatom koordinierenden Ammoniakmoleküle. Cs8 wird lediglich durch ein Ammoniakmolekül, Cs8A aber durch zwei Ammoniakmoleküle koordiniert, so dass kein Inversionszentrum zwischen Cs8 und Cs8A vorhanden sein kann. Der Flack-Parameter mit einem Wert von 0.5(2) wies auf eine racemische Verzwilligung hin, welche durch die Einführung des Zwillingsgesetzes  $(-1\ 0\ 0)\ (0\ -1\ 0)\ (0\ 0\ -1)$  berücksichtigt wurde (BASF: 0.54(6)). Die gesammelten Daten waren leider von schlechter Qualität, so dass die Leichtatome der Struktur nur isotrop verfeinert werden konnten. Aus diesem Grund wurde auch auf die geometrische Konstruktion der H-Atome sowie eine Absorptionskorrektur verzichtet.

### 7.3.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Struktur enthält zwei symmetrieunabhängige  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Käfige, sieben  $[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]^+$ -Komplexe, ein  $\text{Cs}^+$ -Kation sowie elf Ammoniakmoleküle. Käfig A, aufgebaut aus den Atomen Sn1–Sn9, weist Bindungslängen im Bereich von 2.940(4) Å–3.242(4) Å, Käfig B, bestehend aus Sn10–Sn18, weist Bindungslängen im Bereich von 2.949(3) Å–3.288(4) Å auf. Für beide Käfige errechnet sich das Diagonalenverhältnis  $d$  zu  $d_A = d_B = 1.01$ , während sich die Winkel  $\alpha$  für beide Käfige mit  $\alpha_A = 0.79^\circ$  und  $\alpha_B = 1.42^\circ$  deutlich voneinander unterscheiden. Jedoch können aufgrund der sehr kleinen Abweichung von der idealen Symmetrie beide Käfige als einfach überkappede quadratische Antiprismen beschrieben werden. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen auch die  $h/e$ -Verhältnisse mit 1.16 für Käfig A und 1.17 für Käfig B überein.

Beide Käfige koordinieren mit der offenen Vierecksfläche  $\eta^4$ -artig an das Cs1-Kation, so dass sich eine  $\{[\text{Sn}_9]\text{--Cs--}[\text{Sn}_9]\}^{7-}$ -Hantel ergibt. Dieses Strukturmotiv kann bisher nicht in Verbindungen der Nonatetreleide gefunden werden. Ähnliche Motive sind jedoch bekannt. Bei diesen erfolgen zumeist weitere Kation-Anion-Kontakte, so dass Stränge oder Netzwerke entstehen [145, 154, 159, 160]. Die Cs1–Sn-Abstände liegen hier im Bereich von 4.069(6) Å bis 4.188(7) Å. Weiterhin besitzt jeder  $[\text{Sn}_9]$ -Cluster zwei  $\eta^3$ -artige sowie eine  $\eta^2$ -artige Koordination zu unterschiedlichen  $[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]^+$ -Komplexen, wie in Abbildung 7.4 dargestellt. Die Cs–Sn-Abstände weisen auch hier typische Werte um ca.

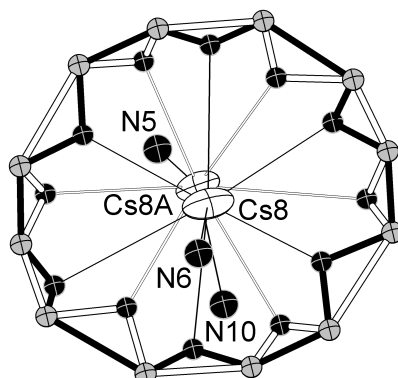
### 7.3 $[Cs@[18]Krone-6]_7Cs[Sn_9]_2 \cdot 11 NH_3$ (19)



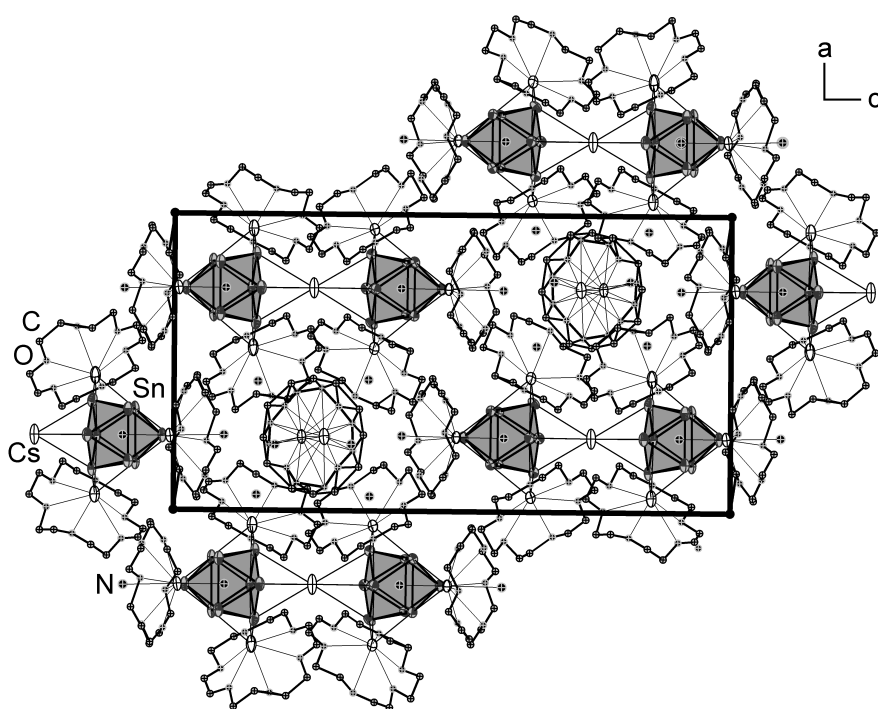
**Abbildung 7.4** – Koordinationsumgebung der  $[Sn_9]^{4-}$ -Anionen; im linken Bildteil Leichtatome nicht dargestellt; Sn-Atome ohne Elementsymbol nummeriert

4 Å auf, die Auslenkung der Cäsiumionen aus der Kronenetherebene beträgt im Mittel 1.48 Å. Cs2 und Cs5, die nur durch die Kante des  $[Sn_9]^{4-}$ -Käfigs koordiniert werden, erfahren zwei zusätzliche Kontakte zu Ammoniakmolekülen mit Cs–N-Abständen zwischen 3.20(2) Å und 3.65(4) Å. Die verbleibende negative Ladung wird durch einen fehlgeordneten  $[Cs@[18]Krone-6]^+$ -Komplex kompensiert, der keinen Kontakt zu den Anionen hat. Das Cäsium-Kation ist lagefehlgeordnet, so dass es sich auf beiden Seiten der Kronenetherebene mit Cs8:Cs8A = 46.7(11) % : 53.3(11) % befindet. Wie in Abbildung 7.5 dargestellt, erfährt das Kronenethermolekül zusätzlich eine Rotation um ca. 30° mit demselben Besetzungsverhältnis wie das Cäsium-Kation. Die Koordinationssphäre des Cs8-Kations wird durch ein Ammoniakmolekül (N5), die des Cs8A-Kations durch zwei Ammoniakmoleküle (N6 und N10) im Abstand von 3.25(4) Å–3.46(3) Å abgesättigt. Trotz der Fehlordnung des Cäsium-Kations sind die Positionen der koordinierenden Ammoniakmoleküle vollständig besetzt, was durch eine freie Verfeinerung überprüft wurde. Die verbleibenden vier Ammoniakmoleküle befinden sich als freies Kristallammoniak in der Zelle. Abbildung 7.6 zeigt einen Ausschnitt der Struktur von  $[Cs@[18]Krone-6]_7Cs[Sn_9]_2 \cdot 11 NH_3$ .





**Abbildung 7.5** – Fehlordnung des  $[\text{Cs@18}]\text{Krone-6}]^+$ -Komplexes, dargestellt durch leere und gefüllte Bindungen



**Abbildung 7.6** – Ausschnitt aus der Struktur von  $[\text{Cs@18}]\text{Krone-6}]_7\text{Cs}[\text{Sn}_9]_2 \cdot 11 \text{NH}_3$  mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse

## 7.4 [Rb@[2.2.2]crypt]Rb<sub>6</sub>[Sn<sub>9</sub>](OH)<sub>3</sub> · 5NH<sub>3</sub> (20)

## 7.4 [Rb@[2.2.2]crypt]Rb<sub>6</sub>[Sn<sub>9</sub>](OH)<sub>3</sub> · 5NH<sub>3</sub> (20)

### 7.4.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Neben der bereits diskutierten Struktur Rb<sub>6</sub>[Sn<sub>3</sub>Bi<sub>3</sub>][Sn<sub>4</sub>]<sub>1/4</sub> · 6.75 NH<sub>3</sub> konnten aus der Umsetzung von RbSn<sub>2</sub>, Rb<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> und [2.2.2]crypt rote, plättchenförmige Kristalle der Verbindung [Rb@[2.2.2]crypt]Rb<sub>6</sub>[Sn<sub>9</sub>](OH)<sub>3</sub> · 5 NH<sub>3</sub> erhalten werden. Die genauen Einwaagen sind Tabelle 4.2 zu entnehmen. Die Herkunft des Hydroxidions konnte nicht abschließend geklärt werden, es ist jedoch anzunehmen, dass die Einschleppung entweder durch eine Verunreinigung des eingesetzten Alkalimetalls oder des Kryptanden erfolgt ist.

Tabelle 7.3 gibt eine Übersicht über die Daten zur Kristallmessung, Strukturlösung und -verfeinerung von [Rb@[2.2.2]crypt]Rb<sub>6</sub>[Sn<sub>9</sub>](OH)<sub>3</sub> · 5 NH<sub>3</sub>. Die Struktur wurde in der

**Tabelle 7.3** – [Rb@[2.2.2]crypt]Rb<sub>6</sub>[Sn<sub>9</sub>](OH)<sub>3</sub> · 5 NH<sub>3</sub> – Daten der Einkristallstrukturanalyse

<b>Summenformel</b>	C <sub>18</sub> H <sub>54</sub> N <sub>7</sub> O <sub>9</sub> Rb <sub>7</sub> Sn <sub>9</sub>	<b>Temperatur</b>	123(1) K
<i>M<sub>r</sub></i>	2179.18 g·mol <sup>-1</sup>	<b><i>F</i>(000)</b>	3968.0
<b>Kristallgröße</b>	0.17×0.11×0.05 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	38676
<b>Kristallform</b>	Plättchen	<b>unabhängige Reflexe</b>	12043
<b>Kristallfarbe</b>	weinrot	<b>2Θ-Bereich</b>	5.91° – 52.63°
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	<b>Completeness</b>	99.58 %
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (Nr. 14)		–29 ≤ <i>h</i> ≤ 29
<i>μ</i>	9.097 mm <sup>-1</sup>	<b><i>hkl</i>-Bereich</b>	–19 ≤ <i>k</i> ≤ 19
<i>ρ</i>	2.345 g·cm <sup>-3</sup>		–19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
<i>a</i>	24.1979(6) Å	<b>H-Atome</b>	constraint
<i>b</i>	16.1000(5) Å	<i>R<sub>int</sub></i>	0.045
<i>c</i>	15.8413(3) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	analytical
<i>α</i>	90°	<i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	0.318, 0.694
<i>β</i>	90.057(2)°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (alle Reflexe)</b>	0.096, 0.177
<i>γ</i>	90°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))</b>	0.054, 0.166
<i>V</i>	6171.6(3) Å <sup>3</sup>	<i>S</i>	1.089
<i>Z</i>	4	<b>Parameter/Restraints</b>	397/12
<b>Gerät</b>	SuperNova (Mo)	<i>Δρ<sub>max</sub></i>	3.17 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Strahlung</b>	MoK <sub>α</sub> , <i>λ</i> = 0.71073 Å	<i>Δρ<sub>min</sub></i>	–1.27 e·Å <sup>-3</sup>

monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* gelöst und verfeinert. Für die Wahl dieser Zellaufstellung ergibt sich jedoch ein *β*-Winkel von fast 90°. Ohne Berücksichtigung fehlgeordneter Atome findet ADDSYM (PLATON) übersehene Symmetrieelemente und schlägt Raumgruppe *Pbcm* vor. Eine Verfeinerung in dieser oder anderen orthorhombischen Raumgruppen führte jedoch zu chemisch nicht sinnvollen Ergebnissen. Ein Zwillingsgesetz für eine mögliche Verzwillingung konnte weder durch das Programm TwinRotMat (PLATON) noch durch

OLEX<sup>2</sup> gefunden werden. Auch die Analyse des reziproken Raumes lieferte keine Hinweise auf eine nicht meroedrische Verzwilligung oder eine zweite Kristallkomponente. Das in der Struktur enthaltene Kryptandmolekül ist durch eine Rotation um die N–Rb–N-Achse um ca. 60° fehlgeordnet. Für alle Atome des Kryptanden wurden EADP-Constraints gesetzt, zusätzlich war für die Stickstoffatome N7 und N7A ein ISOR-Constraint nötig. Auf die geometrische Konstruktion der Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurde verzichtet, da aufgrund zahlreicher Kontakte zu Rb<sup>+</sup>-Kationen keine genaue Aussage über deren Lage gemacht werden konnte.

#### 7.4.2 Strukturbeschreibung

Die anionische Teilstruktur der asymmetrischen Einheit besteht aus einem [Sn<sub>9</sub>]<sup>4-</sup>-Käfig und drei Hydroxid-Ionen, der kationische Teil wird durch ein [Rb@[2.2.2]crypt]<sup>+</sup>- und sechs Rb<sup>+</sup>-Kationen gebildet. Zusätzlich sind fünf Ammoniakmoleküle in der asymmetrischen Einheit enthalten. Der [Sn<sub>9</sub>]<sup>4-</sup>-Cluster besitzt ein Diagonalenverhältnis  $d = 1.00$  und einen Winkel  $\alpha = 0.03^\circ$ . Innerhalb der Fehlergrenzen ergibt sich damit ein ideales einfach überkapptes quadratisches Antiprisma, was neben dem  $\beta$ -Winkel von fast  $90.0^\circ$  ein Hinweis auf eine höhersymmetrische Raumgruppe sein könnte, welche – wie in Abschnitt 7.4.1 ausgeführt – jedoch nicht gefunden werden konnte. Die Bindungslängen innerhalb des Nonastannidkäfigs variieren zwischen 2.9320(13) Å–3.2228(12) Å.

Der Cluster wird durch sieben Rubidiumkationen, wie in Abbildung 7.7 dargestellt, koordiniert, wobei keine Kontakte zu Sn9 auftreten. Die Rb–Sn-Abstände liegen mit

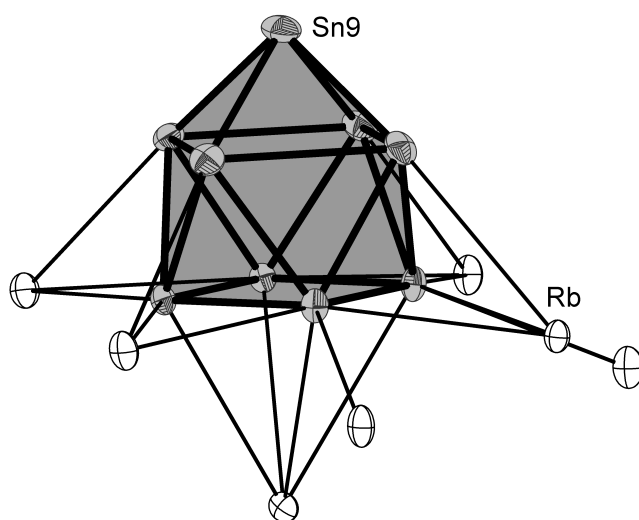
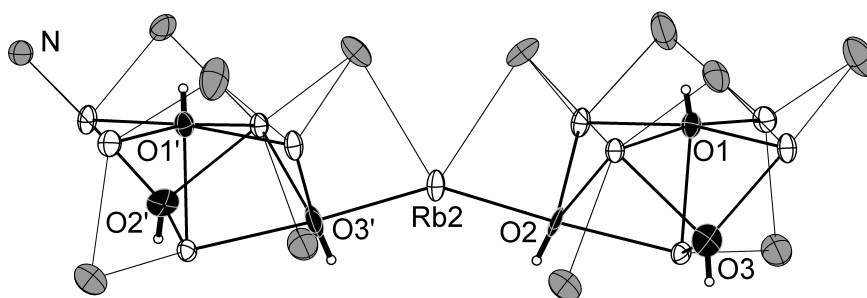


Abbildung 7.7 – Umgebung des [Sn<sub>9</sub>]<sup>4-</sup>-Anions durch Rb<sup>+</sup>-Kationen

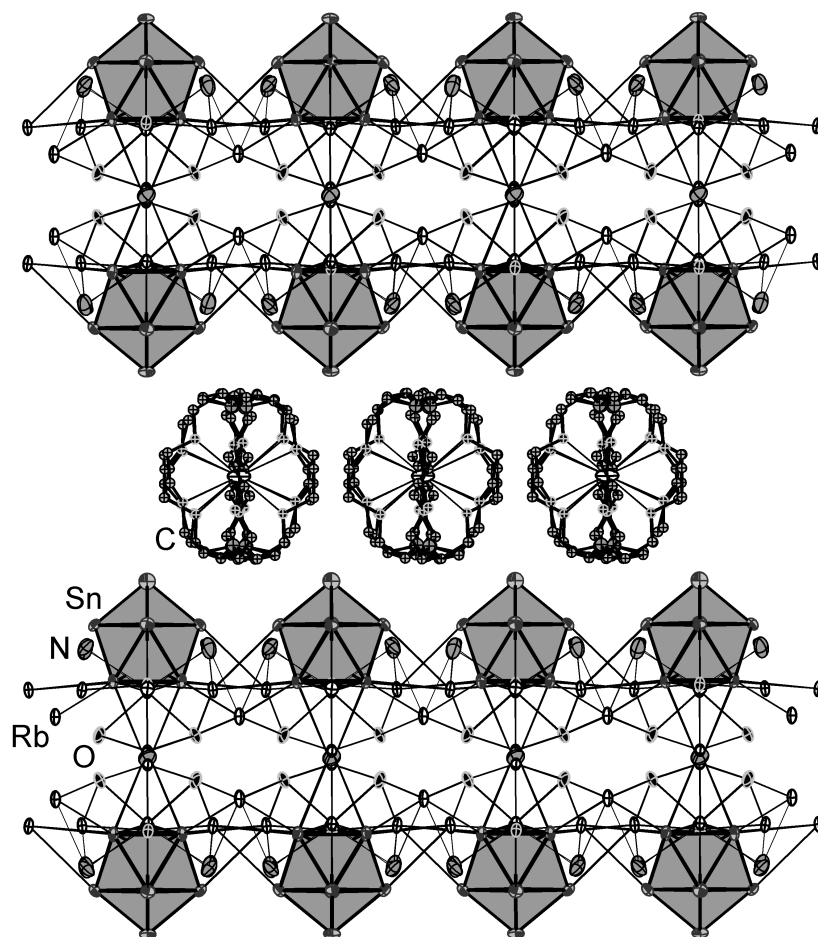
#### 7.4 $[\text{Rb}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{Rb}_6[\text{Sn}_9](\text{OH})_3 \cdot 5\text{NH}_3$ (20)

3.857(1) Å–4.213(2) Å in typischen Bereichen derartiger Wechselwirkungen. Das Hydroxidion O1H ist verzerrt quadratisch pyramidal, die Hydroxidionen O2H und O3H sind verzerrt bisphenoidal von Rubidiumkationen umgeben. Rb2 stellt dabei eine gemeinsame axiale Ecke der bisphenoidalen Koordinationspolyeder dar. In Abbildung 7.8 sind die Koordinationsumgebungen der Hydroxidionen und  $\text{Rb}^+$ -Kationen gezeigt. Die Rb–O-Abstände variieren zwischen 2.824(8) Å–2.908(8) Å, die Rb–N-Abstände liegen im Bereich von 3.0386(1) Å–3.6562(1) Å. Rb7 wird von einem Kryptanden chelatisiert. Letz-



**Abbildung 7.8** – Koordinationsumgebungen der Hydroxid- und Rubidiumionen

terer ist durch eine Rotation um ca. 60° um seine N–Rb–N-Achse fehlgeordnet. Die Besetzung beträgt dabei je 50 %, da sich bei abweichender Besetzung durch die Packung benachbarte Kryptandmoleküle zu nahe kommen würden. Die  $[\text{Rb}@[2.2.2]\text{crypt}]^+$ -Komplexe sind zu Schichten angeordnet in denen die eingeschlossenen  $\text{Rb}^+$ -Kationen einen Abstand von ca. 8 Å aufweisen und welche die negativ geladenen Doppelschichten  $2\infty\{[\text{Rb}_6[\text{Sn}_9](\text{OH})_3(\text{NH}_3)_5]^{-}\}$ , wie sie in Abbildung 7.9 dargestellt sind, trennen.



**Abbildung 7.9** – Schichtstruktur in  $[\text{Rb}@2.2.2]\text{crypt}[\text{Rb}_6[\text{Sn}_9](\text{OH})_3] \cdot 5\text{NH}_3$ ; Kryptandmoleküle isotrop dargestellt

## 7.5 $\text{Rb}_{15}[\text{Sn}_9]_3(\text{OH})_3 \cdot 42 \text{NH}_3$ (21)

## 7.5 $\text{Rb}_{15}[\text{Sn}_9]_3(\text{OH})_3 \cdot 42 \text{NH}_3$ (21)

### 7.5.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung  $\text{Rb}_{15}[\text{Sn}_9]_3(\text{OH})_3 \cdot 42 \text{NH}_3$  konnte aus der Extraktion der Festkörperphase  $\text{RbSnBi}$  mit flüssigem Ammoniak in Form roter Kristalle erhalten werden (siehe dazu Tabelle 4.2).

In Tabelle 7.4 sind die Daten zur Kristallmessung, Strukturlösung und -verfeinerung von  $\text{Rb}_{15}[\text{Sn}_9]_3(\text{OH})_3 \cdot 42 \text{NH}_3$  wiedergegeben. Wie dieser zu entnehmen, ist die  $b$ -Achse mit  $46.672(2) \text{ \AA}$  auffällig lang. Bei der anfänglichen Strukturlösung und -verfeinerung

**Tabelle 7.4** –  $\text{Rb}_{15}[\text{Sn}_9]_3(\text{OH})_3 \cdot 42 \text{NH}_3$  – Daten der Einkristallstrukturanalyse

<b>Summenformel</b>	$\text{H}_{129}\text{N}_{42}\text{O}_3\text{Rb}_{15}\text{Sn}_{27}$	<b>Temperatur</b>	123(1) K
$M_r$	$5253.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$F(000)$	9408.0
<b>Kristallgröße</b>	$0.24 \times 0.14 \times 0.06 \text{ mm}$	<b>gemessene Reflexe</b>	91162
<b>Kristallform</b>	Block	<b>unabhängige Reflexe</b>	7060
<b>Kristallfarbe</b>	rot	<b><math>2\Theta</math>-Bereich</b>	$5.79^\circ - 52.63^\circ$
<b>Kristallsystem</b>	orthorhombisch	<b>Completeness</b>	99.71 %
<b>Raumgruppe</b>	$Cmcm$ (Nr. 63)		$-20 \leq h \leq 20$
$\mu$	$11.206 \text{ mm}^{-1}$	<b><math>hkl</math>-Bereich</b>	$-58 \leq k \leq 58$
$\rho$	$2.813 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$		$-20 \leq l \leq 20$
$a$	$16.1443(6) \text{ \AA}$	<b>H-Atome</b>	constraint
$b$	$46.672(2) \text{ \AA}$	$R_{int}$	0.153
$c$	$16.4611(6) \text{ \AA}$	<b>Absorptionskorrektur</b>	analytical
$\alpha$	$90^\circ$	$T_{min}, T_{max}$	0.164, 0.593
$\beta$	$90^\circ$	$R1, wR2$ (alle Reflexe)	0.106, 0.199
$\gamma$	$90^\circ$	$R1, wR2$ ( $I \geq 2\sigma(I)$ )	0.070, 0.180
$V$	$12403.3(9) \text{ \AA}^3$	$S$	1.087
$Z$	4	<b>Parameter/Restraints</b>	246/6
<b>Gerät</b>	SuperNova (Mo)	$\Delta\rho_{max}$	$2.47 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
<b>Strahlung</b>	$\text{MoK}\alpha, \bar{\lambda} = 0.71073 \text{ \AA}$	$\Delta\rho_{min}$	$-1.79 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

wurde  $b$  zu ca.  $23.34 \text{ \AA}$  ermittelt, jedoch traten hier Fehlordnungen der Stannidkäfige auf. Bei der Analyse des reziproken Raumes konnten Zwischengitterpunkte bei  $0.5 b^*$  erkannt werden, so dass die Zellaufstellung korrigiert wurde. Die Fehlordnung der  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Käfige trat damit nicht mehr auf, jedoch verblieb die Fehlordnung des  $\text{Rb3}$ -Atoms, welches knapp neben einer Spiegelebene liegt. Aufgrund dessen wurde auf die geometrische Konstruktion des H-Atoms an O1 verzichtet. Es ist anzunehmen, dass auch dieses durch die Koordination von O1 an  $\text{Rb3}$  fehlgeordnet vorliegt.

### 7.5.2 Strukturbeschreibung

Die Struktur enthält drei symmetrieunabhängige Nonastannidkäfige, welche in der asymmetrischen Einheit jeweils aus vier Atomen bestehen. Als weitere anionische Komponente sind drei Hydroxidionen enthalten. Für Ladungsneutralität sorgen 15 Rubidiumkationen. Desweiteren sind 42 Ammoniakmoleküle vorhanden. Die Bindungslängen der  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Käfige liegen mit 2.9151(1) Å–3.6642(1) Å im typischen Bereich der Sn–Sn-Bindungen derartiger Cluster. Jeder der Käfige weist dabei eine mehr oder minder ausgeprägte Abweichung von der idealen Symmetrie auf. Käfig A, erzeugt aus den Atomen Sn1–Sn4, besitzt ein Diagonalenverhältnis  $d_A$  von 1.06, einen Winkel  $\alpha_A$  von 5.98° und ein  $h/e_A$ -Verhältnis von 1.17. Er liegt mit diesen Werten zwischen den Grenzsymmetrien  $C_{4v}$  und  $D_{3h}$ , sein Aufbau ist jedoch dem einfach überkappten quadratischen Antiprisma deutlich näher. Käfig B, bestehend aus Sn5–Sn8, entspricht durch die Symmetriegenerierung der idealen  $C_{4v}$ -Symmetrie. Käfig C, aufgebaut aus den Atomen Sn9–Sn12, liegt mit  $d_C = 1.23$ ,  $\alpha_C = 16.03^\circ$  und  $h/e_C = 1.18$  von allen drei Käfigen am dichtesten an der Struktur eines dreifach überkappten trigonalen Prismas.

Jeder Käfig koordiniert  $\eta^3$ -artig an vier Rubidiumatome, welche wiederum Kontakte zu den Ecken der offenen Vierecksfläche der Käfige A und C ausbilden. Käfig B wird an dieser Fläche von Rb4 überkappt und erfährt über die Spitze einen Kontakt zu Rb3 bzw. dessen Symmetrieäquivalenten (Besetzung: je 50 %). Die Rb–Sn-Abstände reichen bis 4.2479(1) Å. Ein Ausschnitt des sich ergebenden Netzwerkes ist in Abbildung 7.10 dargestellt. Die drei Hydroxid-Anionen sitzen in den verzerrt quadratisch pyramidalen Lücken der Rubidiumkationen. Die Rb–O-Abstände liegen im Bereich von 2.7292(1) Å–

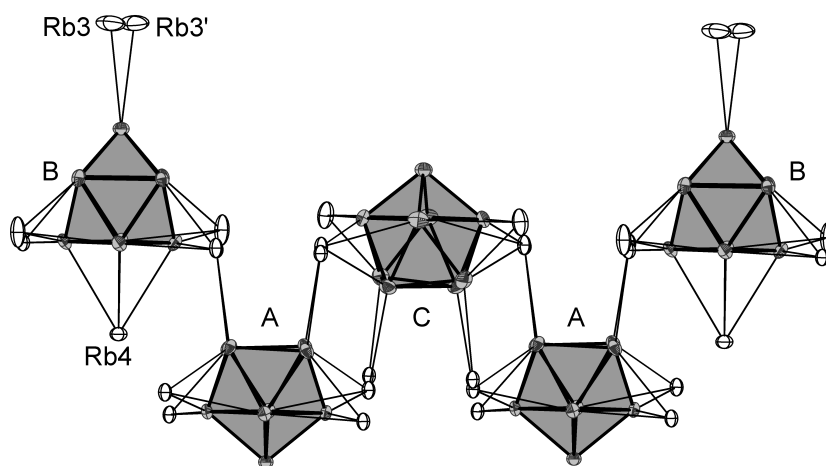
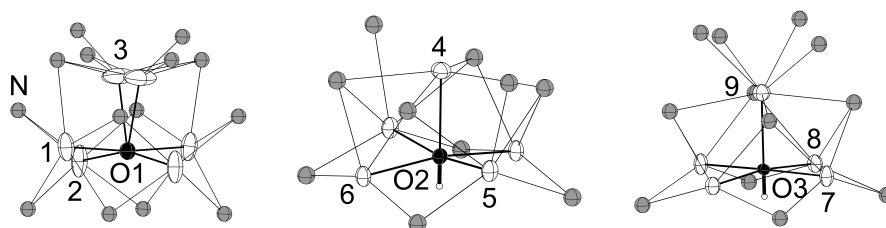


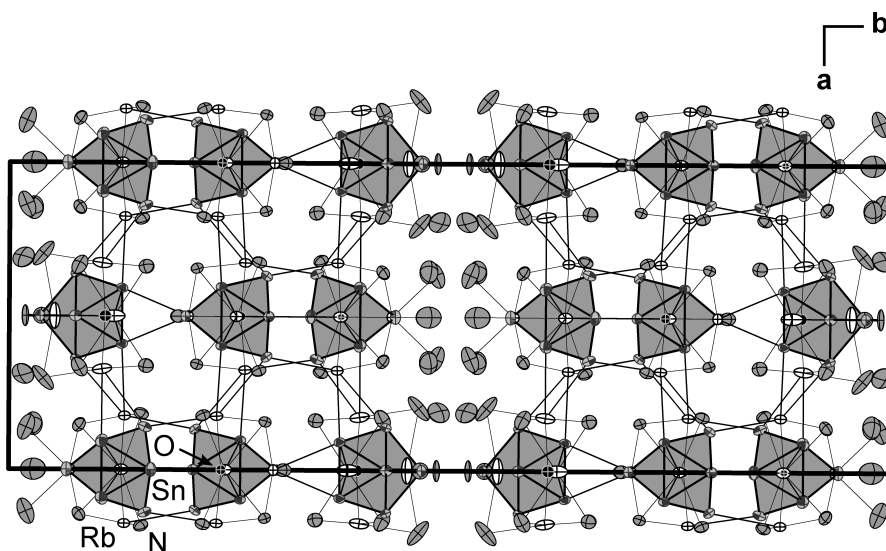
Abbildung 7.10 – Netzwerkbildung durch Kation-Anion-Kontakte in  $\text{Rb}_{15}[\text{Sn}_9]_3(\text{OH})_3 \cdot 42 \text{NH}_3$

## 7.5 $\text{Rb}_{15}[\text{Sn}_9]_3(\text{OH})_3 \cdot 42 \text{NH}_3$ (21)

2.8344(1) Å. Abbildung 7.11 zeigt neben der direkten Umgebung der Hydroxidionen die in der Struktur enthaltenen Ammoniakmoleküle und deren Koordination an die Rubidiumkationen. Die Rb–N-Abstände variieren zwischen 3.110(13) Å–3.39(3) Å. Abbildung 7.12 stellt den Inhalt der Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse dar.



**Abbildung 7.11** – Umgebung der Hydroxidionen in  $\text{Rb}_{15}[\text{Sn}_9]_3(\text{OH})_3 \cdot 42 \text{NH}_3$ ; Rubidiumatome ohne Elementsymbol nummeriert; N-Atome isotrop dargestellt



**Abbildung 7.12** – Inhalt der Elementarzelle von 21 mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse



## 7.6 Cs<sub>5</sub>Sn<sub>9</sub>(OH) · 4 NH<sub>3</sub> (22)

### 7.6.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

In Analogie zu Struktur **21** konnte die Verbindung Cs<sub>5</sub>Sn<sub>9</sub>(OH) · 4 NH<sub>3</sub> aus der Extraktion von CsSnBi mit flüssigem Ammoniak in Form roter Kristalle gewonnen werden.

Mit  $P2_12_12_1$  liegt eine chirale Raumgruppe vor, für welche der Flack-Parameter auf 0.036(17) verfeinerte. Das Wasserstoffatom des Hydroxidions konnte der Differenzfourierkarte entnommen werden, die  $xyz$ -Koordinaten wie auch der Auslenkungsparameter wurden jedoch festgehalten. Auf die geometrische Konstruktion der H-Atome der Ammoniakmoleküle wurde aufgrund vielzähliger Cäsiumkontakte verzichtet. Alle Daten zu Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung können Tabelle 7.5 entnommen werden.

**Tabelle 7.5** – Cs<sub>5</sub>Sn<sub>9</sub>(OH) · 4 NH<sub>3</sub> – Daten der Einkristallstrukturanalyse

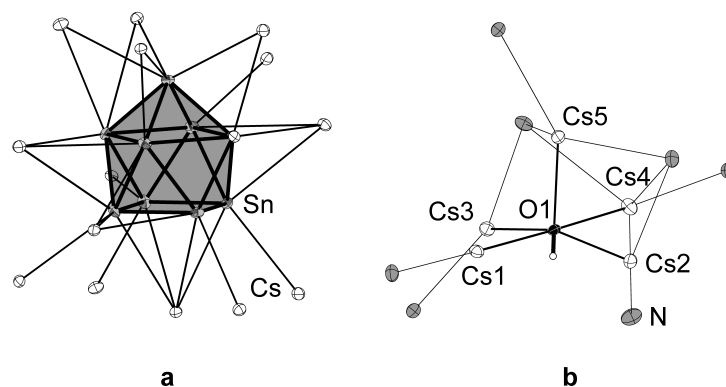
<b>Summenformel</b>	Cs <sub>5</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> OSn <sub>9</sub>	<b>Temperatur</b>	123(1) K
$M_r$	1817.90 g·mol <sup>-1</sup>	<b><math>F(000)</math></b>	3096.0
<b>Kristallgröße</b>	0.32×0.15×0.06 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	34738
<b>Kristallform</b>	Block	<b>unabhängige Reflexe</b>	5909
<b>Kristallfarbe</b>	rot	<b>2<math>\Theta</math>-Bereich</b>	5.85°–52.63°
<b>Kristallsystem</b>	orthorhombisch	<b>Completeness</b>	99.65 %
<b>Raumgruppe</b>	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)		$-12 \leq h \leq 12$
$\mu$	13.338 mm <sup>-1</sup>	<b><math>hkl</math>-Bereich</b>	$-18 \leq k \leq 18$
$\rho$	4.026 g·cm <sup>-3</sup>		$-24 \leq l \leq 24$
$a$	10.0935(1) Å	<b>H-Atome</b>	constraint
$b$	14.8256(2) Å	$R_{int}$	0.045
$c$	20.0419(3) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	multiscan
$\alpha$	90°	$T_{min}, T_{max}$	0.263, 1.000
$\beta$	90°	<b><math>R1, wR2</math> (alle Reflexe)</b>	0.021, 0.040
$\gamma$	90°	$R1, wR2$ ( $I \geq 2\sigma(I)$ )	0.020, 0.039
$V$	2999.11(7) Å <sup>3</sup>	$S$	1.068
$Z$	4	<b>Parameter/Restraints</b>	172/0
<b>Gerät</b>	SuperNova (Mo)	$\Delta\rho_{max}$	0.67 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Strahlung</b>	MoK $\alpha$ , $\bar{\lambda} = 0.71073$ Å	$\Delta\rho_{min}$	-0.59 e·Å <sup>-3</sup>

### 7.6.2 Strukturbeschreibung

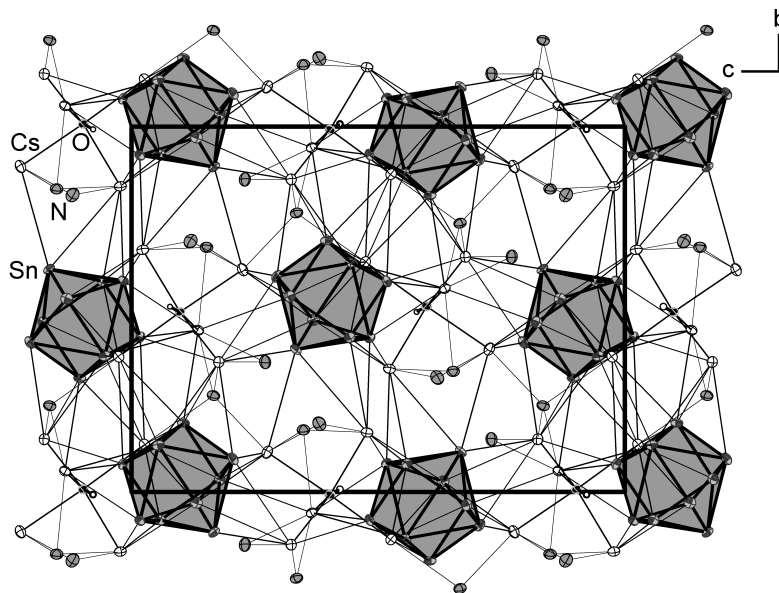
Das [Sn<sub>9</sub>]<sup>4-</sup>-Ion ist mit  $d = 1.00$  und  $\alpha = 0.35^\circ$  nahezu ideal einfach überkappt quadratisch antiprismatisch aufgebaut. Die Sn–Sn-Bindungslängen betragen 2.9300(9) Å–3.2457(8) Å und liegen damit im typischen Längenbereich derartiger Bindungen.

## 7.6 $\text{Cs}_5\text{Sn}_9(\text{OH}) \cdot 4\text{NH}_3$ (22)

Der Cluster ist über 15 Kontakte im Bereich von 3.887(1) Å–4.690(2) Å relativ isotrop mit  $\text{Cs}^+$  umgeben. Es treten dabei  $\eta^1$ - bis  $\eta^4$ -artige Koordinationen auf, wie in Abbildung 7.13a dargestellt. Das Hydroxidion weist eine verzerrt quadratisch pyramidale Umgebung durch Cäsiumkationen auf, welche in Abbildung 7.13b zusammen mit den koordinierenden Ammoniakmolekülen gezeigt wird. Die Cs–O-Abstände liegen im Abstandsintervall von 2.816(5) Å–3.078(6) Å. Der gemittelte Cs–N-Abstand beträgt 3.407 Å. Die räumliche Anordnung der Strukturelemente innerhalb der Zelle ist in Abbildung 7.14 zu sehen.



**Abbildung 7.13** – Koordinationsumgebung **a)** des  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Anions, **b)** des Hydroxidions



**Abbildung 7.14** – Zellinhalt von  $\text{Cs}_5\text{Sn}_9(\text{OH}) \cdot 4\text{NH}_3$  mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse

## 7.7 Zusammenfassender Überblick

Die in den Kapiteln 5.4 und 5.5 beschriebenen massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen haben bereits das ubiquitäre Vorkommen des  $[\text{Sn}_9]^{x-}$ -Clusters in Lösungen von  $M^I\text{SnBi}$  ( $M^I = \text{Li-Cs}$ ) in flüssigem Ammoniak gezeigt. Die in diesem Kapitel vorgestellten Nonastannidverbindungen sind weitere Beispiele für die vielfältige Strukturchemie von Ammoniakaten dieses Anions. Der Cluster kristallisiert bereitwillig mit verschiedensten Gegenionen und chelatisierenden Reagenzien. Anhand der vorgestellten Verbindungen wurde auch die Dominanz des vierfach negativ geladenen Nonastannids im Vergleich zur oxidierten  $[\text{Sn}_9]^{3-}$ -Spezies deutlich, welche sich bereits durch die in der Literatur bekannten Verbindungen abzeichnete. Die Polyederformen reichen von der idealen einfach überkappten quadratisch antiprismatischen Form bis hin zu starken Verzerrungen in Richtung einer  $D_{3h}$ -Symmetrie. Die Verzerrung des Polyeders kann zum einen durch die Kristallpackung verursacht sein, aber auch aus einem unvollständigen Übertrag des Elektrons vom Alkalimetall auf den Cluster resultieren.

Das gemeinsame Auftreten von Zintlionen und Hydroxidionen in einer Kristallstruktur ist bisher noch nicht systematisch untersucht worden. Die einzig vergleichbare Verbindung  $\text{K}_{19}[\text{Pb}_4]_2\text{O}_4(\text{OH})_3$  wurde 1995 von C. Röhr aus K,  $\text{PbO}_2$  und KOH in einer Festkörperreaktion synthetisiert [161]. In dieser Struktur liegt das Hydroxidion oktaedrisch von Kaliumkationen umgeben vor. Am Arbeitskreis Korber konnten bereits einige Zintlion-Hydroxid-Verbindungen mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden [162, 163]. In diesen Strukturen treten verzerrt quadratisch pyramidale oder oktaedrische Koordinationen des Hydroxidions durch die Alkalimetallionen auf. In den hier vorgestellten Verbindungen kann zusätzlich die bisher noch nicht beschriebene bisphe-noidale Koordination gefunden werden.



## 8 Einkristallstrukturanalysen erhaltener Bismutidverbindungen

### 8.1 Einleitung

Das Element Bismut, als schwerstes Element der 15. Gruppe, nahm in der Chemie der Zintlionen lange eine Sonderrolle ohne große Überschneidungen mit den anderen Pentel-elementen  $Pn$  ( $Pn = P-Sb$ ) ein. Letztere sind für die Bildung polycyclischer Anionen wie etwa  $[Pn_7]^{3-}$  [140, 164–169],  $[Pn_{11}]^{3-}$  [170–176],  $[Pn_{14}]^{4-}$  [177, 178],  $[Pn_{21}]^{3-}$  [179] und  $[Pn_{22}]^{4-}$  [180] bekannt. Im Gegensatz dazu konnten bis vor kurzem nur die kettenförmigen Bismutide  $[Bi_2]^{2-}$  [181, 182] und  $[Bi_4]^{6-}$  [183] sowie das quadratisch gebaute  $[Bi_4]^{2-}$  [181] aus Lösung kristallisiert werden. Im Jahr 2014 gelang Dehnen et al. durch die pyridin-assistierte Zersetzung von  $[GaBi_3]^{2-}$  die Synthese des ersten  $[Bi_{11}]^{3-}$ -Clusters in der Verbindung  $[K@[2.2.2]crypt]_3[Bi_{11}] \cdot 2 \text{ py} \cdot \text{tol}$  [184]. Nur wenig später veröffentlichten Sevov et al. das fehlende Glied der siebenatomigen Pentelcluster  $[Bi_7]^{3-}$  in der Verbindung  $[K@[2.2.2]crypt]_3[Bi_7] \cdot 2 \text{ py}$  [141]. Diese konnte durch die Oxidation von  $K_5Bi_4$  durch Pyridin in Anwesenheit des Übergangsmetallkomplexes  $[Cr(C_6H_6)(CO)_3]$  gewonnen werden. Abbildung 8.1 zeigt die zwei kürzlich charakterisierten Anionen.

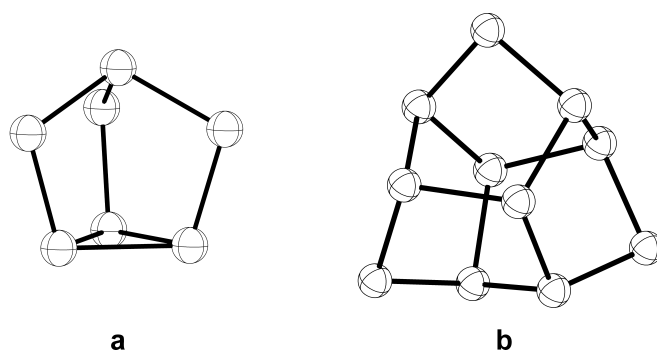


Abbildung 8.1 – Kürzlich charakterisierte Anionen a)  $[Bi_7]^{3-}$  b)  $[Bi_{11}]^{3-}$

## 8.2 [Na@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>Na[Bi<sub>7</sub>] · 11.9 NH<sub>3</sub> (23)

### Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Kristalle der Verbindung [Na@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>Na[Bi<sub>7</sub>] · 11.9 NH<sub>3</sub> konnten als weiteres Reaktionsprodukt neben [Na@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>[Na(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][Sn<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>] · 14 NH<sub>3</sub> isoliert werden. Der Darstellungsweg ist bereits in Kapitel 6.10.1 beschrieben, die Einwaagen ergeben sich aus Tabelle 4.3.

Die vollständigen Angaben zu Strukturmessung, -lösung und -verfeinerung von **23** können Tabelle 8.1 entnommen werden. Bei der Betrachtung des reziproken Raumes zeigten

**Tabelle 8.1** – [Na@DB[18]Krone-6]<sub>2</sub>Na[Bi<sub>7</sub>] · 11.9 NH<sub>3</sub> – Daten der Einkristallstrukturanalyse

<b>Summenformel</b>	C <sub>40</sub> H <sub>83.7</sub> Bi <sub>7</sub> N <sub>11.9</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	<b>Temperatur</b>	123(1) K
$M_r$	2455.38 g·mol <sup>-1</sup>	<b><i>F</i>(000)</b>	2187.0
<b>Kristallgröße</b>	0.19×0.13×0.06 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	31366
<b>Kristallform</b>	Plättchen	<b>unabhängige Reflexe</b>	9806
<b>Kristallfarbe</b>	schwarz	<b>2<math>\Theta</math>-Bereich</b>	6.14° – 54.25°
<b>Kristallsystem</b>	monoklin	<b>Completeness</b>	96.78 %
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 4)		–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12
$\mu$	16.247 mm <sup>-1</sup>	<b><i>hkl</i>-Bereich</b>	–27 ≤ <i>k</i> ≤ 27
$\rho$	2.129 g·cm <sup>-3</sup>		–15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
<i>a</i>	11.6357(6) Å	<b>H-Atome</b>	constraint
<i>b</i>	25.5000(8) Å	<i>R</i> <sub>int</sub>	0.048
<i>c</i>	13.9899(9) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	multiscan
$\alpha$	90°	<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.371, 1.000
$\beta$	113.989(7)°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (alle Reflexe)</b>	0.078, 0.183
$\gamma$	90°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (<i>I</i> ≥ 2<math>\sigma</math>(<i>I</i>))</b>	0.063, 0.167
<i>V</i>	3792.4(4) Å <sup>3</sup>	<i>S</i>	1.047
<i>Z</i>	2	<b>Parameter/Restraints</b>	395/0
<b>Gerät</b>	SuperNova (Mo)	$\Delta\rho_{max}$	5.56 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Strahlung</b>	MoK $\alpha$ , $\bar{\lambda}$ = 0.71073 Å	$\Delta\rho_{min}$	–1.68 e·Å <sup>-3</sup>

sich schwache Satelliten entlang der *a*-Achse. Diese wurden durch Einführung eines Modulationsvektors  $\vec{M}_V = (0.2800 \ 0.0000 \ 0.0000)$  berücksichtigt. Leider genügte die Intensität der Daten nicht um die auftretende Modulation mithilfe des Programmes **Jana** [185] ausreichend aufzulösen, weshalb auf die Darstellung mittels eines Fehlordnungsmodells zurückgegriffen wurde. Versuche einen Kristall besserer Qualität zu messen scheiterten daran, ein weiteres Exemplar dieser Verbindung zu finden.

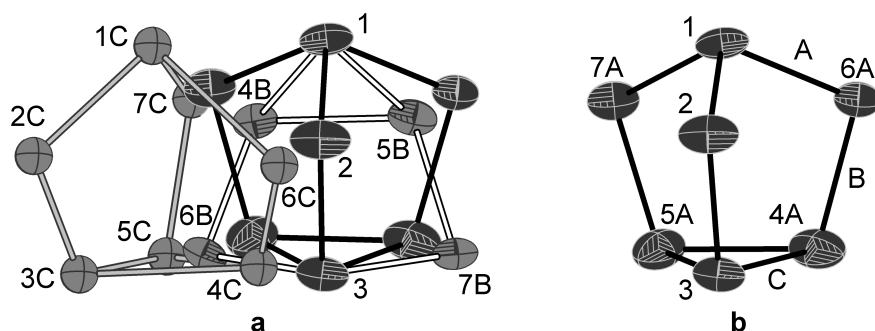
Die Strukturlösung gelang zunächst in der von XPREP vorgeschlagenen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*m*, jedoch musste zur Beschreibung der Fehlordnung ein Symmetrieabstieg zu *P*2<sub>1</sub>

erfolgen. Der Flack-Parameter ergab sich hierbei zu 0.51(3), was durch die Einführung des Zwillingsgesetzes  $(-1\ 0\ 0)\ (0\ -1\ 0)\ (0\ 0\ -1)$  berücksichtigt wurde. Während der Strukturverfeinerung zeigte sich, dass hauptsächlich die anionische Komponente  $[\text{Bi}_7]^{3-}$  und das koordinierende Natriumkation lagefehlgeordnet sind. Auf Details der Verfeinerung wird aus Gründen der Nachvollziehbarkeit während der Strukturbeschreibung eingegangen. Alle Leichtatome der Struktur wurden isotrop verfeinert. Ein Ammoniakmolekül ist aus sterischen Gründen unterbesetzt. Auf die geometrische Konstruktion der Wasserstoffatome freier Ammoniakmoleküle wurde verzichtet.

### Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit enthält einen  $[\text{Bi}_7]^{3-}$ -Cluster, zwei  $[\text{Na}@\text{DB}[18]\text{Krone-6}]^+$ -Komplexe, ein unchelatisiertes Natriumkation sowie 11.9 Ammoniakmoleküle. Aufgrund der eingeschränkten Qualität des Strukturmodells ist es nicht ausgeschlossen, dass noch weitere Ammoniakmoleküle in der Zelle vorhanden sind, diese konnten aber nicht eindeutig in der Differenzfourierkarte lokalisiert werden.

Der  $[\text{Bi}_7]^{3-}$ -Käfig wird im Modell auf drei Positionen beschrieben, welche in Abbildung 8.2a dargestellt sind. Rechts ist eine Lagefehlordnung zu erkennen, die einer Verkippung



**Abbildung 8.2** – Darstellung der a) Fehlordnung des  $[\text{Bi}_7]^{3-}$ -Käfigs; b) Hauptkomponente mit Bezeichnung der Bindungstypen; Beschriftung der Bi-Atome ohne Elementsymbol

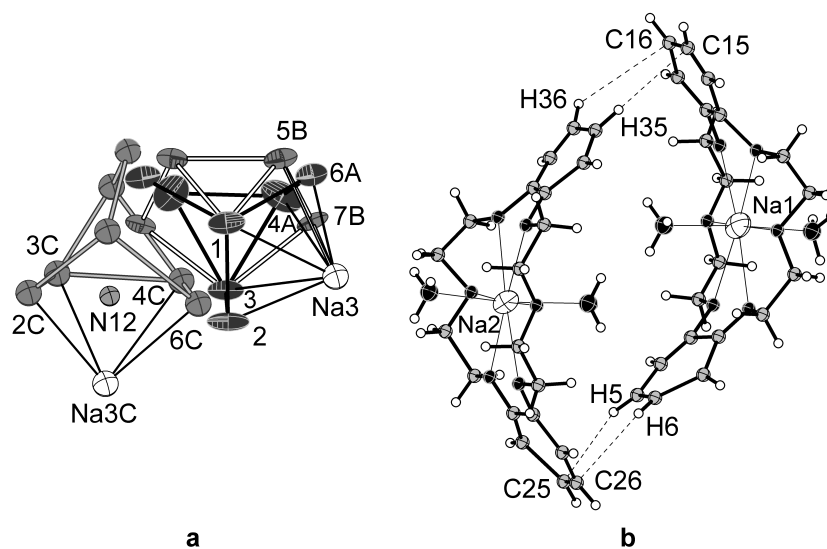
des Clusters um ca.  $180^\circ$  entspricht und eine typische Fehlordnungsform der Heptapentelidkäfge darstellt. Dabei kommen die Atome Bi1–Bi3 wieder miteinander zur Deckung. Diese sind zu 90.59(13) % besetzt. Die Besetzungsfaktoren wurden mit Hilfe einer freien Variablen, welche mit der dritten Komponente verknüpft ist, ermittelt. Die Besetzungsfaktoren der Atome Bi4A–Bi7A bzw. Bi4B–Bi7B wurden nach freier Verfeinerung auf 49.83 % bzw. 40.77 % gesetzt und festgehalten. Die dritte Komponente – bestehend aus den Atomen Bi1C–Bi7C und im Bild links zu erkennen – ist zu 9.41(13) % in der Struk-

## 8.2 $[\text{Na@DB[18]Krone-6}]_2\text{Na[Bi}_7\text{]} \cdot 11.9\text{NH}_3$ (23)

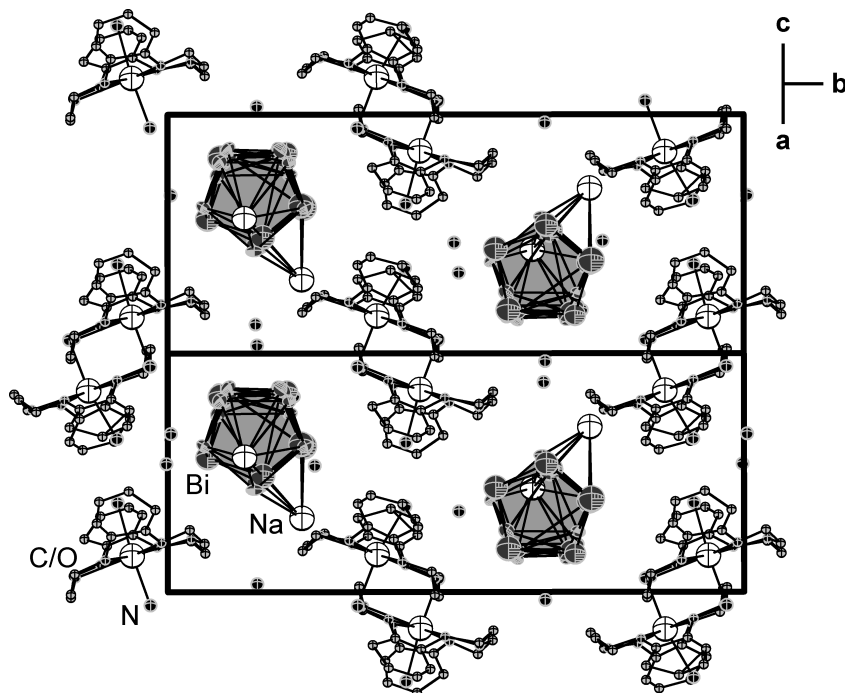
tur vorhanden. Da sich die Geometrie deutlich verzerrte, mussten die  $xyz$ -Parameter festgehalten und die Atome isotrop verfeinert werden. Aus diesem Grund wird diese Komponente nicht in der folgenden Diskussion der Käfigstruktur berücksichtigt. Die Bindungslängen innerhalb des Anions können in drei Gruppen unterteilt werden: Bindungen zum apikalen Atom (A), Bindungen der Brückenatome zu den basalen Atomen (B) und Bindungen innerhalb der basalen Ebene (C), wie in Abbildung 8.2b dargestellt. Die durchschnittlichen Bindungslängen der einzelnen Kategorien betragen 2.970 Å für A, 2.928 Å für B und 3.022 Å für C. Wie für die leichteren Homologen  $[\text{Pn}_7]^{3-}$  ( $\text{Pn} = \text{P-Sb}$ ) sowie das von Sevov et al. charakterisierte  $[\text{Bi}_7]^{3-}$ -Ion [141] ergibt sich auch für den vorliegenden Cluster die Ordnung der Bindungen zu  $\text{B} < \text{A} < \text{C}$ . Zusätzlich stimmen auch die absoluten Bindungslängen sowie das Längenverhältnis  $\text{B}:\text{A}:\text{C}$  mit  $1:1.014:1.032$  sehr gut mit dem von Sevov charakterisierten Käfig überein. Die Höhe  $h$  des Clusters, gemessen vom apikalen Atom zur basalen Fläche ergibt sich zu ca. 4.06 Å. Die Hauptkomponente koordiniert mit den zwei formal negativ geladenen Atomen Bi2 und Bi6A mit Abständen von 2.859(17) Å und 3.182(16) Å an das unchelatisierte Natriumatom Na3, welches ebenfalls zu 90.59(13) % besetzt ist. Zusätzlich treten drei aufgeweitete Kontakte zu Bi1, Bi3 und Bi4A auf, welche zwischen 3.566(16) Å und 4.085(16) Å liegen. Die zweite Komponente weist Abstände der verbrückenden Atome Bi2 und Bi7B von 3.182(16) Å und 3.291(17) Å auf, sowie drei aufgeweitete Kontakte im selben Längenbereich wie die Hauptkomponente. Die dritte Anionenkomponente koordiniert über vier Kontakte an Na3C, dessen Besetzung mit 9.41(13) % an den Käfig angeglichen wurde. Der mittlere Na–Bi-Abstand beträgt hier 3.54 Å. Die entsprechenden Koordinationen sind in Abbildung 8.3a wiedergegeben.

Die zwei Natriumkationen Na1 und Na2 werden durch je ein DB[18]Krone-6-Molekül chelatisiert. Die Koordinationssphäre wird durch Kontakte zu je zwei Ammoniakmolekülen im Abstand von 2.32(4) Å–2.48(4) Å abgesättigt. Die zwei  $[\text{Na@DB[18]Krone-6}]^{+}$ -Komplexe zeigen derart aufeinander zu, dass Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen H5/H6 bzw. H35/H36 und den  $p$ - $\pi$ -Orbitalen der C-Atome des Nachbarmoleküls C25/C26 bzw. C15/C16 ermöglicht werden, wie in Abbildung 8.3b gezeigt. Die C–H-Abstände liegen zwischen 2.90(4) Å und 3.32(4) Å. Die verbleibenden Ammoniakmoleküle sind als ungebundener Kristallammoniak enthalten, wobei N12 innerhalb der dritten  $[\text{Bi}_7]^{3-}$ -Komponente liegt und damit nur zu 90.59(13) % besetzt sein kann. Abbildung 8.4 stellt den Inhalt der Elementarzelle in Richtung der (101)-Achse dar, entlang welcher die Fehlordnung erfolgt.





**Abbildung 8.3** – Wechselwirkung der a)  $[\text{Bi}_7]^{3-}$ -Komponenten mit dem unchelatisierten  $\text{Na}^+$ -Ion; b)  $[\text{Na}@\text{DB}[18]\text{Krone-6}]^+$ -Komplexe



**Abbildung 8.4** – Inhalt der Elementarzelle von **23** entlang der kristallographischen (101)-Richtung

### 8.3 $\text{KBi}_2$ (24) und $\text{RbBi}_2$ (25)

Die Phasen  $\text{KBi}_2$  [186] und  $\text{RbBi}_2$  [187] sind seit mehreren Jahrzehnten bekannt und kristallisieren isotyp im  $\text{MgCu}_2$ -Strukturtyp. Aufgrund dessen wird auf die Strukturbeschreibung in diesem Kapitel verzichtet und nur ein kurzer Überblick über die gewählten Synthesewege gegeben.

Der für derartige Phasen etablierte Darstellungsweg ist die Hochtemperatursynthese aus stöchiometrischen Mengen der Elemente bei Temperaturen bis  $650^\circ\text{C}$  [132, 186, 187]. In dieser Arbeit ist es erstmals gelungen die Verbindung  $\text{KBi}_2$  durch direkte Reduktion von Bismut mit elementarem Kalium in flüssigem Ammoniak zu erhalten. Die silbrigen Kristalle hatten die Form regelmäßiger Oktaeder.

Im Falle von  $\text{RbBi}_2$  konnten die ebenfalls oktaedrischen Kristalle nach Solvation der Festkörperphase  $\text{RbSnBi}$  im Bodensatz des Schlenkkolbens gefunden werden. Hier ist davon auszugehen, dass es sich um Kristalle der ungelösten Festkörperphase handelt, welche in Tantalampullen bei  $975^\circ\text{C}$  dargestellt wurde. Das Vorhandensein dieser Verbindung in Phasen der nominellen Zusammensetzung  $\text{RbSnBi}$  wurde durch die Pulveraufnahmen, welche in Kapitel 5.2 diskutiert wurden, bereits gezeigt. Die genauen Einwaagen der Ansätze sind Tabelle 4.3 zu entnehmen.

## 8.4 [Na@[18]Krone-6]BiPh<sub>2</sub> · 2 NH<sub>3</sub> (26)

### 8.4.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Gemäß der in Tabelle 4.3 angegebenen Stöchiometrie wurde versucht Na<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub> mit BiPh<sub>3</sub> in Anwesenheit von [18]Krone-6 zu oxidieren und den Einbau eines BiPh<sub>x</sub>-Fragments in den Stannidkäfig zu erzielen, wie es Sevov et al. bei der Umsetzung von [Ge<sub>9</sub>]<sup>4-</sup> mit SbPh<sub>3</sub> gelang [24]. Als einzig kristallines Produkt dieser Umsetzung konnte nach wenigen Tagen [Na@[18]Krone-6]BiPh<sub>2</sub> · 2 NH<sub>3</sub> in Form roter unregelmäßiger Blöcke isoliert werden.

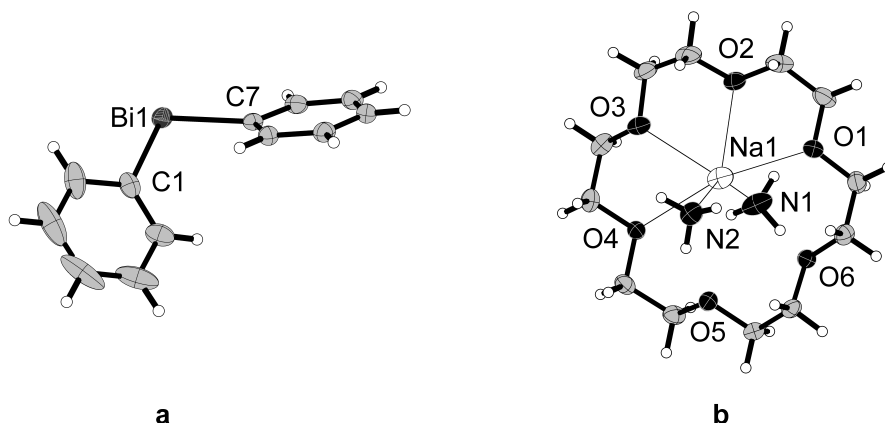
Bei anisotroper Verfeinerung der Struktur konnte eine leichte Fehlordnung eines der Phenylringe des BiPh<sub>2</sub><sup>-</sup>-Anions anhand vergrößerter Auslenkungsellipsoide erkannt werden. Anfänglich wurde der Phenylring auf zwei Positionen fehlgeordnet, jedoch verbesserte dies nicht das Gesamtmodell des BiPh<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ions, da die erhaltenen Auslenkungsellipsoide eine noch deutlich prolatare Form annahmen. Aus diesem Grund wurde im weiteren Vorgehen auf ein Splitmodell verzichtet. Tabelle 8.2 gibt eine Übersicht über die Daten zur Kristallmessung, Strukturlösung und -verfeinerung von **26**.

**Tabelle 8.2** – [Na@[18]Krone-6]BiPh<sub>2</sub> · 2 NH<sub>3</sub> – Daten der Einkristallstrukturanalyse

<b>Summenformel</b>	C <sub>24</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> NaBi	<b>Temperatur</b>	123(1) K
<i>M<sub>r</sub></i>	684.55 g·mol <sup>-1</sup>	<b><i>F</i>(000)</b>	680.0
<b>Kristallgröße</b>	0.34×0.22×0.20 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	30139
<b>Kristallform</b>	Block	<b>unabhängige Reflexe</b>	8379
<b>Kristallfarbe</b>	hellrot	<b>2Θ-Bereich</b>	5.90° – 60.88°
<b>Kristallsystem</b>	triklin	<b>Completeness</b>	99.91 %
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr.2)		–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14
<i>μ</i>	6.215 mm <sup>-1</sup>	<b><i>hkl</i>-Bereich</b>	–16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
<i>ρ</i>	1.589 g·cm <sup>-3</sup>		–19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
<i>a</i>	10.3283(2) Å	<b>H-Atome</b>	constraint
<i>b</i>	11.6941(2) Å	<i>R<sub>int</sub></i>	0.029
<i>c</i>	13.7365(3) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	multi-scan
<i>α</i>	71.459(2)°	<i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	0.50, 1.00
<i>β</i>	72.567(2)°	<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ( <b>alle Reflexe</b> )	0.026, 0.052
<i>γ</i>	68.368(2)°	<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> ))	0.023, 0.050
<i>V</i>	1430.55(6) Å <sup>3</sup>	<i>S</i>	1.032
<i>Z</i>	2	<b>Parameter/Restraints</b>	309/0
<b>Gerät</b>	SuperNova (Mo)	Δ <i>ρ<sub>max</sub></i>	1.21 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Strahlung</b>	MoK <sub>α</sub> , $\bar{\lambda}$ = 0.71073 Å	Δ <i>ρ<sub>min</sub></i>	–1.95 e·Å <sup>-3</sup>

### 8.4.2 Strukturbeschreibung

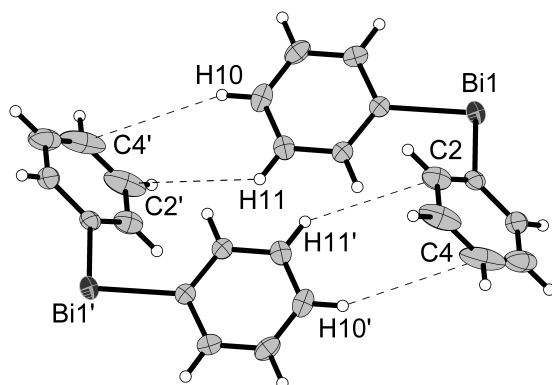
Die anionische Komponente der Struktur bildet das BiPh<sub>2</sub><sup>−</sup>-Ion, welches zweimal in der Elementarzelle enthalten und in Abbildung 8.5a dargestellt ist. Die Bi–C-Bindungs-



**Abbildung 8.5** – Darstellung des **a)** BiPh<sub>2</sub><sup>−</sup>-Anions, **b)** [Na@[18]Krone-6] · 2 NH<sub>3</sub>-Komplexes

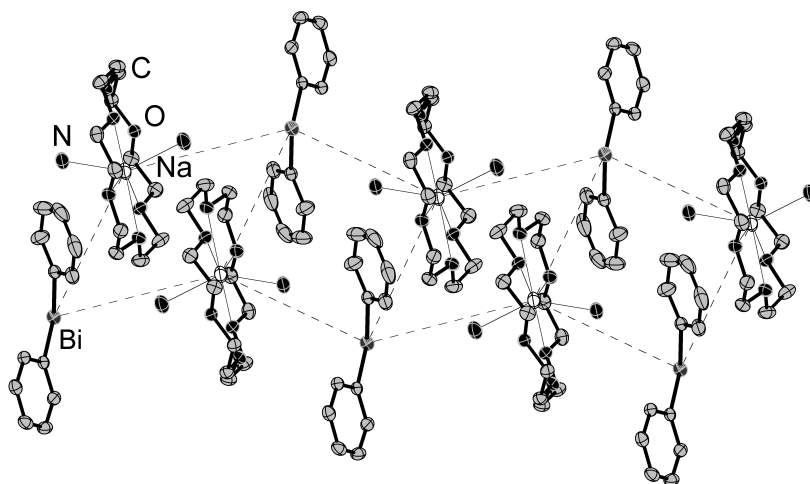
en betragen 2.267(2) Å und 2.271(2) Å und bleiben damit im Vergleich zum neutralen Triphenylbismut mit Bi–C-Bindungsängen von 2.237 Å–2.274 Å [188] in etwa konstant. Auch der Bindungswinkel  $\angle(\text{C1-Bi-C7})$  mit 94.86(8)° liegt im Bereich der in BiPh<sub>3</sub> gefundenen Winkel von 92.67°–94.73°. Der Einfluss der im BiPh<sub>2</sub><sup>−</sup> auftretenden Ladung ist damit als sehr gering zu beurteilen, was sicherlich auf die gute Delokalisation der Ladung über das gesamte Anion zurückzuführen ist. Die gleichen Tendenzen wurden auch für das leichtere Homologenpaar SbPh<sub>3</sub>/SbPh<sub>2</sub><sup>−</sup> gefunden [189]. Der Verkippungswinkel der Phenylringebenen im BiPh<sub>2</sub><sup>−</sup>-Anion beträgt 57.98(9)°. Die C–C-Bindungsängen innerhalb der Phenylringe liegen mit 1.370(6) Å–1.402(4) Å im typischen Bereich konjugierter aromatischer C–C-Bindungen [190–193]. Je zwei BiPh<sub>2</sub><sup>−</sup>-Anionen zeigen mit ihren Phenylresten derart aufeinander, dass Wechselwirkungen der Wasserstoffatome H10 und H11 mit den p-π-Orbitalen der Kohlenstoffatome C4 und C2 des Nachbarions ermöglicht werden, welche in Abbildung 8.6 als gestrichelte Linie gekennzeichnet sind. Die Abstände C2–H11' und C4–H10' betragen 3.253(1) Å und 3.461(1) Å.

Die Ladungskompensation erfolgt in der Zelle durch zwei [Na@[18]Krone-6]<sup>+</sup>-Komplexe, an die zusätzlich je zwei Ammoniakmoleküle koordinieren, wie in Abbildung 8.5b dargestellt. Das Na<sup>+</sup>-Ion liegt innerhalb der Kronenetherebene ist jedoch aufgrund der geringeren Größe im Vergleich zum schwereren Homologen Kalium innerhalb der Ebene verschoben, so dass vier kurze (O1–O4 2.501(2) Å–2.749(2) Å) und zwei längere (O6–O7 3.079(2) Å–3.185(2) Å) Kontakte zu den umgebenden Sauerstoffatomen auftreten. Die



**Abbildung 8.6** – Wechselwirkung zweier  $\text{BiPh}_2^-$ -Anionen

Ammoniakmoleküle koordinieren mit Abständen von  $2.389(2) \text{ \AA}$  und  $2.415(2) \text{ \AA}$  an das Natriumion, der Winkel  $\angle(\text{N1-Na-N2})$  beträgt dabei  $141.11(9)^\circ$ . Die  $[\text{Na@}[18]\text{Krone-6}]^+$ -Komplexe alternieren etwas versetzt mit den  $\text{BiPh}_2^-$ -Anionen, so dass gewinkelte Ketten entstehen, die wie in Abbildung 8.7 gezeigt, gewellte Bänder formen. Eine Kation-Anion-Wechselwirkung ist aufgrund des großen Abstandes von über  $6 \text{ \AA}$  innerhalb der Kette und fast  $7 \text{ \AA}$  zwischen den Ketten jedoch nicht zu erwarten. Die räumliche Anordnung der Bänder folgt einer annähernd hexagonalen Packung.



**Abbildung 8.7** – Bänder in  $[\text{Na@}[18]\text{Krone-6}]\text{BiPh}_2 \cdot 2 \text{ NH}_3$ ; H-Atome nicht dargestellt

## 8.5 [K@[18]Krone-6]Bi<sub>2</sub>(oph)<sub>2</sub>Ph · NH<sub>3</sub> (27)

### 8.5.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Der Darstellungsweg von [K@[18]Krone-6]Bi<sub>2</sub>(oph)<sub>2</sub>Ph · NH<sub>3</sub> (oph = –C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–) stellt eine abgewandelte Synthesevariante des Ansatzes **26** dar, die exakten stöchiometrischen Einwaagen sind Tabelle 4.3 zu entnehmen. Abweichend von dem in Kapitel 8.4.1 beschriebenen Syntheseverfahren wurden die Edukte K<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub>, BiPh<sub>3</sub> und [18]Krone-6 durch Aufschmelzen des Kronenethers bei 50 °C miteinander zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch zeigte eine rote Farbe, welche nach ca. einer Stunde in schwarz überging. Anschließend wurden ca. 10 ml flüssiges Ammoniak in den Schlenkkolben kondensiert. Nach einigen Tagen bildete sich eine leicht rötliche Lösung, aus der rote plättchenförmige Kristalle der Verbindung [K@[18]Krone-6]Bi<sub>2</sub>(oph)<sub>2</sub>Ph · NH<sub>3</sub> isoliert werden konnten.

Tabelle 8.3 gibt eine Übersicht über die Daten zur Kristallmessung, Strukturlösung und -verfeinerung von [K@[18]Krone-6]Bi<sub>2</sub>(oph)<sub>2</sub>Ph · NH<sub>3</sub>. Bei Betrachtung des reziproken Gitters fiel auf, dass es sich bei dem gemessenen Kristall eigentlich um zwei Individu-

**Tabelle 8.3** – [K@[18]Krone-6]Bi<sub>2</sub>(oph)<sub>2</sub>Ph · NH<sub>3</sub> – Daten der Einkristallstrukturanalyse

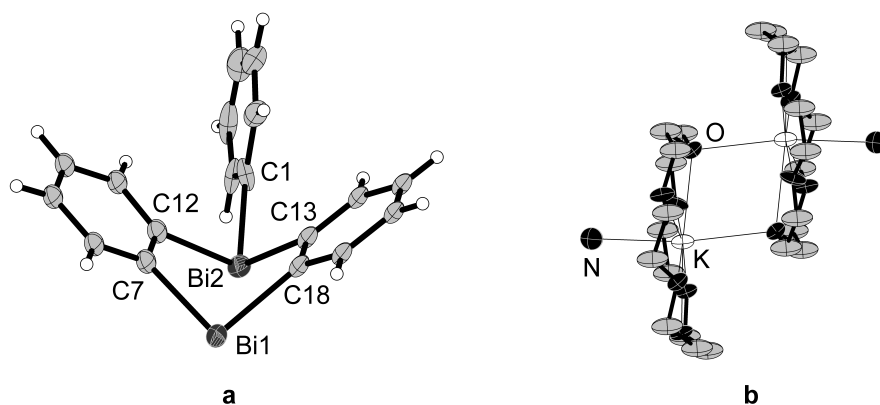
<b>Summenformel</b>	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> Bi <sub>2</sub> KNO <sub>6</sub>	<b>Temperatur</b>	123(1) K
<i>M<sub>r</sub></i>	967.69 g·mol <sup>-1</sup>	<b><i>F</i>(000)</b>	920.0
<b>Kristallgröße</b>	0.14×0.10×0.10 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	12364
<b>Kristallform</b>	Plättchen	<b>unabhängige Reflexe</b>	5325
<b>Kristallfarbe</b>	hellrot	<b>2θ-Bereich</b>	6.77° – 52.85°
<b>Kristallsystem</b>	triklin	<b>Completeness</b>	79.80 %
<b>Raumgruppe</b>	<i>P</i> $\bar{1}$ (Nr.2)		–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14
<i>μ</i>	11.00 mm <sup>-1</sup>	<b><i>hkl</i>-Bereich</b>	–14 ≤ <i>k</i> ≤ 16
<i>ρ</i>	1.98 g·cm <sup>-3</sup>		–15 ≤ <i>l</i> ≤ 16
<i>a</i>	11.6775(5) Å	<b>H-Atome</b>	constraint
<i>b</i>	12.9215(10) Å	<i>R<sub>int</sub></i>	0.090
<i>c</i>	13.3224(8) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	multi-scan
<i>α</i>	64.544(7)°	<i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	0.76, 1.00
<i>β</i>	66.662(5)°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (alle Reflexe)</b>	0.094, 0.1687
<i>γ</i>	68.896(6)°	<b><i>R</i>1, <i>wR</i>2 (<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>))</b>	0.064, 0.1571
<i>V</i>	1622.3(2) Å <sup>3</sup>	<i>S</i>	1.039
<i>Z</i>	2	<b>Parameter/Restraints</b>	236/0
<b>Gerät</b>	SuperNova (Mo)	<i>Δρ<sub>max</sub></i>	3.08 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Strahlung</b>	MoK <sub>α</sub> , $\bar{\lambda}$ = 0.71073 Å	<i>Δρ<sub>min</sub></i>	–2.74 e·Å <sup>-3</sup>

en handelte, die leicht gegeneinander verkippt waren. Die zweite Komponente wurde bei der weiteren Prozessierung der Daten berücksichtigt. Dies hatte jedoch zur Folge, dass

die Vollständigkeit der Daten auf etwa 80 % sank. Desweiteren wurden bei der Strukturverfeinerung die Kohlenstoffatome des Kronenethers sowie die der Phenylgruppen mit EADP-Constraints versehen.

### 8.5.2 Strukturbeschreibung

Das in dieser Struktur enthaltene  $\text{Bi}_2(\text{oph})_2\text{Ph}^-$ -Anion, welches in Abbildung 8.8a dargestellt ist, muss aus der Reduktion zweier  $\text{BiPh}_3$ -Moleküle durch  $\text{K}_4\text{Sn}_4$  unter Abspaltung dreier Phenylliganden entstanden sein. Aufgrund der höheren Temperatur im Vergleich



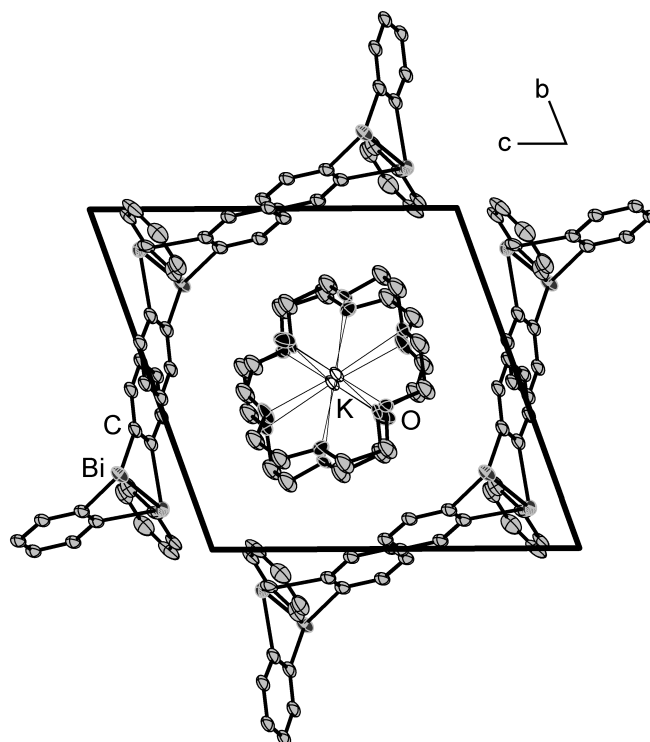
**Abbildung 8.8** – a)  $\text{Bi}_2(\text{oph})_2\text{Ph}^-$ -Anion b)  $[\text{K}@\text{18}]\text{Krone-6}[(\text{NH}_3)]_2^{2+}$ -Dimer, H-Atome nicht dargestellt

zu **26** erfolgte nicht nur eine Reduktion zu  $\text{BiPh}_2^-$ , sondern auch eine Kondensation zweier  $\text{BiPh}_x$ -Fragmente. Bi1 ist zweibindig und trägt damit formal die einfach negative Ladung des Anions, wobei jedoch von einer guten Delokalisation der Ladung über das gesamte Anion ausgegangen werden kann. Bi2 ist an drei Bindungen beteiligt und damit formal ungeladen. Die Bi–C-Bindungslängen liegen mit 2.24(1) Å–2.30(1) Å im Bereich der für das  $\text{BiPh}_2^-$ -Anion gefundenen Bindungslängen. Der Abstand der Bismutatome von 3.564(1) Å lässt, im Vergleich mit der durchschnittlichen Bi–Bi-Bindungslänge von etwa 3 Å bereits diskutierter Cluster, den Schluss zu, dass kaum Wechselwirkungen zwischen den beiden Atomen stattfinden. Der Bindungswinkel  $\angle(\text{C7-Bi1-C18})$  beträgt 90.0(5)° und ist damit innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Bindungswinkel  $\angle(\text{C12-Bi2-C13})$  von 90.3(5)° identisch. Die Winkel  $\angle(\text{C12-Bi2-C1})$  bzw.  $\angle(\text{C13-Bi2-C1})$  betragen 93.7(5)° bzw. 96.5(5)°. In Lösung kann für das  $\text{Bi}_2(\text{oph})_2\text{Ph}^-$ -Anion eine  $C_s$ -Symmetrie angenommen werden, in der Kristallstruktur zeigt sich jedoch eine Auslenkung des endständigen Phenylliganden um ca. 20° von der durch das Anion verlaufenden Spiegelebene.

Das Kalium-Kation der Struktur wird von einem [18]Krone-6-Liganden sowie einem

### 8.5 $[K@[18]Krone-6]Bi_2(oph)_2Ph \cdot NH_3$ (27)

Ammoniakmolekül komplexiert. Zusätzlich treten zur Absättigung der Koordinationssphäre Wechselwirkungen zu einem weiteren  $[K@[18]Krone-6]^+$ -Komplex auf, so dass Dimere von  $[[K@[18]Krone-6](NH_3)]_2^{2+}$  entstehen, welche in Abbildung 8.8b gezeigt sind. Die K–O-Abstände innerhalb des  $[K@[18]Krone-6]$ -Komplexes variieren von 2.726(10) Å–2.843(10) Å, die K–O-Kontakte zum symmetrieäquivalenten Komplex sind nur leicht auf 2.892(11) Å aufgeweitet. Die  $[K@[18]Krone-6]_2^{2+}$ -Dimere bilden einen Stapel entlang der kristallographischen *a*-Achse, welcher von den Anionen, wie in Abbildung 8.9 gezeigt, umgeben wird.



**Abbildung 8.9** – Darstellung der Elementarzelle von  $[K@[18]Krone-6]Bi_2(oph)_2Ph \cdot NH_3$  mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*-Achse, H-Atome nicht dargestellt



## 8.6 Zusammenfassender Überblick

Die in diesem Kapitel beschriebenen Bismutide machen deutlich, dass neben den homoa-  
tomaren Stanniden sowie den heteroatomaren Zinnbismutiden auch reine Bismutidver-  
bindungen gebildet werden. Auffällig ist jedoch, dass diese in einem weitaus geringeren  
Maß als die Nonastannidcluster kristallisieren.

Von besonderem Interesse ist der  $[\text{Bi}_7]^{3-}$ -Käfig, da dieser erst kürzlich durch Sevov et  
al. aus Pyridin in Anwesenheit von  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3]$  kristallisiert und mittels Einkris-  
tallstrukturanalyse charakterisiert werden konnte [141]. Die in dieser Arbeit erhaltene  
Verbindung  $[\text{Na}@\text{DB}[18]\text{Krone-6}]_2\text{Na}[\text{Bi}_7] \cdot 11.9\text{NH}_3$  zeigt, dass die Synthese auch bei  
den in flüssigem Ammoniak vorherrschenden tiefen Temperaturen möglich ist und der  
Zusatz eines Übergangsmetallkomplexes für die Bildung des Clusters nicht erforderlich  
ist.

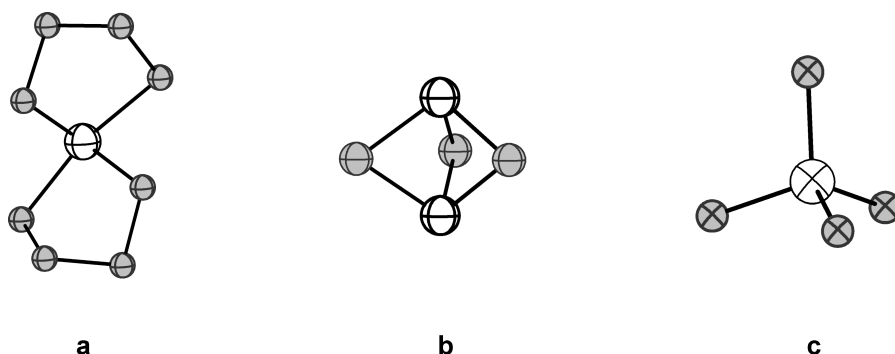
Im Gegensatz dazu führten geplante Substitutionsreaktionen von Tetrelidclustern mit  
 $\text{BiPh}_3$  in flüssigem Ammoniak lediglich zu den Reduktionsprodukten  $\text{Bi}_2(\text{oph})_2\text{Ph}^-$  und  
 $\text{BiPh}_2^-$ , nicht aber zu heteroatomaren Sn-Bi-Clustern. Hier ist zu vermuten, dass aufgrund  
der tiefen Temperaturen die Aktivierungsenergie zum Bruch der Zinnbindungen nicht  
ausreicht.



## 9 Charakterisierung der Selenidoplumbate

### 9.1 Einleitung

Während für die leichteren Homologen des Bleis – Germanium und Zinn – zahlreiche Chalkogenidverbindungen (S–Te) bekannt sind, beschränken sich die Verbindungen des Bleis auf ein paar vereinzelte Beispiele. In  $[\text{Pb}(\text{Se}_4)_2]^{2-}$  koordinieren zwei  $[\text{Se}_4]^{2-}$ -Ketten an ein formal zweifach positiv geladenes Bleiatom [194]. Die Polyanionen  $[\text{Pb}_2\text{T}_3]^{2-}$  sind mit  $T = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  bekannt und weisen einen trigonal bipyramidalen Bau auf [65, 195, 196]. Dehnen et al. gelang 2014 mit der Synthese von  $\text{K}_4[\text{PbSe}_4] \cdot n \cdot \text{NH}_3$  die Darstellung des ersten Selenidoplumbats mit formal vierfach positiver Oxidationsstufe am Bleiatom [58]. Im enthaltenen  $[\text{PbSe}_4]^{4-}$ -Anion ist Blei tetraedrisch von den Selenatomen umgeben. Die erwähnten Anionen sind in Abbildung 9.1a–c dargestellt. Neben dem häufig auftretenden



**Abbildung 9.1** – a)  $[\text{Pb}(\text{Se}_4)_2]^{2-}$  b)  $[\text{Pb}_2\text{T}_3]^{2-}$  ( $T = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) c)  $[\text{PbSe}_4]^{4-}$ ; Chalkogenatom grau, Blei weiß dargestellt

trigonal pyramidal gebauten  $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anion, welches am Arbeitskreis in verschiedenen Verbindungen durch Aschenbrenner [197], Grothe [198] und Brandl [162] erhalten werden konnte, sind weitere Anionen bekannt, die sich formal alle von Letzterem ableiten lassen. In  $\text{Li}_4[\text{Pb}_2\text{Se}_4] \cdot x \text{NH}_3$  ( $x = 5, 6$ ) sind zwei  $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Ionen über eine gemeinsame Se–Se-Kante kondensiert. In den Verbindungen  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Li}(\text{NH}_3)_3][\text{PbSe}_2\text{NH}_2] \cdot 3 \text{NH}_3$  und  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Li}[\text{PbSe}(\text{NH}_2)_2] \cdot 2 \text{NH}_3$  werden ein bzw. zwei Selenatome durch ein Amidion

### 9.1 Einleitung

substituiert.  $K_{10}[PbSe_3]_2[PbSe_2] \cdot 16 NH_3$  ist ein Co-Kristallisat der beiden Selenidoplumbatspezies  $[PbSe_3]^{4-}$  und  $[PbSe_2]^{2-}$ . Durch deren räumliche Nähe sind bindende Wechselwirkungen zu vermuten, deren Untersuchung Ziel der folgenden Kapitel ist.

## 9.2 $\text{K}_{10}[\text{PbSe}_3]_2[\text{PbSe}_2] \cdot 16 \text{NH}_3$ (28)

Die Verbindung  $\text{K}_{10}[\text{PbSe}_3]_2[\text{PbSe}_2] \cdot 16 \text{NH}_3$  konnte bereits von Grothe ausgehend von  $\text{KPb}$  und  $\text{As}_4\text{Se}_4$  synthetisiert und mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Die Reproduktion der Verbindung gelang in dieser Arbeit durch Reduktion von  $\text{PbSe}$  mit elementarem Kalium in Anwesenheit von  $\text{DB}[18]\text{Krone-6}$  und verschiedenen Übergangsmetallkomplexen. Die genauen Einwaagen können Tabelle 4.4 entnommen werden. Aus Gründen der Verständlichkeit sollen für die im folgenden Kapitel durchgeführten quantenchemischen Rechnungen an dieser Stelle noch einmal kurz die wichtigsten Strukturelemente der Verbindung erläutert werden. Eine genaue Strukturbeschreibung findet sich in der Dissertation von Grothe [198].

Die Verbindung enthält das anionische »Trimer«  $[\text{PbSe}_3]^{4-}-[\text{PbSe}_2]^{2-}-[\text{PbSe}_3]^{4-}$ , wie es in Abbildung 9.2 zu erkennen ist. Die Pb–Se-Bindungslängen innerhalb der einzel-

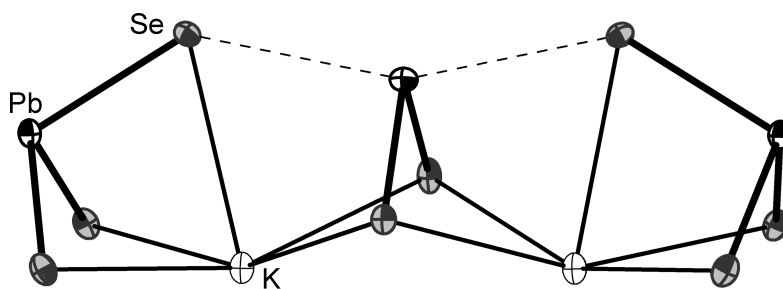
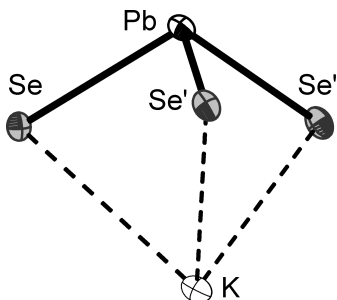


Abbildung 9.2 – Strukturausschnitt aus  $\text{K}_{10}[\text{PbSe}_3]_2[\text{PbSe}_2] \cdot 16 \text{NH}_3$

nen Anionen betragen im Mittel  $2.74166 \text{ \AA}$ . Zwischen je einem Selenatom der  $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Einheit und dem Bleiatom des  $[\text{PbSe}_2]^{2-}$ -Anions, welche einen Abstand von  $3.29570(4) \text{ \AA}$  haben, sind zusätzliche Wechselwirkungen denkbar. Diese sind als gestrichelte Linien dargestellt und unter anderem Gegenstand der quantenchemischen Rechnungen in den folgenden Kapiteln. Die Ladungsneutralität wird durch Kaliumkationen gewährleistet, von denen die beiden Atome in Abbildung 9.2 dargestellt sind, die den größten stabilisierenden Effekt auf die Anionen haben und welche aus diesem Grund auch mit in die theoretischen Rechnungen aufgenommen wurden. Die Überkappung erfolgt für die  $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anionen  $\mu^3$ -artig, für das  $[\text{PbSe}_2]^{2-}$   $\mu^2$ -artig. Der mittlere K–Se-Abstand beträgt  $3.42252 \text{ \AA}$ .

## 9.3 Quantenchemische Rechnungen zu 28

### 9.3.1 Rechnungen an isoliertem $\text{K}^+[\text{PbSe}_3]^{4-}$



Zu Beginn wurde die Geometrieoptimierung an dem unkoordinierten  $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anion vorgenommen, jedoch konvergierte diese erst bei einer nahezu planaren Struktur des Anions mit stark aufgeweiteten Pb–Se-Bindungen. Zur Stabilisierung der trigonal pyramidalen Struktur wurde deshalb ein Kaliumkation mit in die Berechnungen aufgenommen. Tabelle 9.1 stellt die experimentell und die nach Geometrieoptimierung erhaltenen Abstände gegenüber. Es zeigt sich, dass die Pb–Se-Bindungen erwartungsgemäß eine leichte

**Tabelle 9.1** – Vergleich experimenteller und geometrieoptimierter Abstände in  $\text{K}^+[\text{PbSe}_3]^{4-}$

	$d_{\text{exp}} / \text{\AA}$	$d_{\text{opt}} / \text{\AA}$	$\Delta$		$d_{\text{exp}} / \text{\AA}$	$d_{\text{opt}} / \text{\AA}$	$\Delta$
<b>Pb–Se</b>	2.738	2.823	3.1 %	<b>K–Se</b>	3.405	3.307	2.9 %
<b>Pb–Se'</b>	2.747	2.817	2.5 %	<b>K–Se'</b>	3.364	3.339	0.7 %
<b>Pb–Se''</b>	2.785	2.825	1.6 %	<b>K–Se''</b>	3.546	3.325	6.2 %

$$\Delta = \left| \frac{d_{\text{opt}} - d_{\text{exp}}}{d_{\text{exp}}} \right| \cdot 100$$

Aufweitung erfahren, da die weitere Koordinationssphäre bei der Berechnung vernachlässigt wurde. Aus dem selben Grund ist die starke Abweichung des K–Se''-Abstandes mit über 6 % vertretbar. Im Allgemeinen optimiert die Struktur hin zur maximal möglichen  $C_{3v}$ -Symmetrie. Anhand der Berechnung der IR-Schwingungen, die alle positiv sind, wurde sichergestellt, dass es sich bei der gefundenen Geometrie um die Minimumsstruktur handelt.

Die Bindungen innerhalb des  $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anions können auf relativ klassischem Weg mit Hilfe von 2e-2c-Bindungen beschrieben werden. Dabei trägt jedes Atom formal eine negative Ladung. Durch den großen Elektronegativitätsunterschied ist jedoch ein deut-

lich positiv polarisiertes Bleiatom zu erwarten. Diese Sichtweise wird durch verschiedene Populationsanalysen bestätigt, die in Tabelle 9.2 aufgeführt sind. Mit Ausnahme der

**Tabelle 9.2** – Gegenüberstellung verschiedener Populationsanalysen für  $K^+[PbSe_3]^{4-}$

	HF			DFT		
	Mulliken	NPA	Paboon	Mulliken	NPA	Paboon
Pb	0.56379	0.73274	0.4526	0.38923	0.53058	0.3517
Se	-1.44138	-1.55330	-1.2752	-1.35222	-1.47260	-1.2658
Se'	-1.44141	-1.55326	-1.2751	-1.35146	-1.47004	-1.2649
Se''	-1.44156	-1.55345	-1.2753	-1.35606	-1.47362	-1.2742
K	0.76056	0.92726	0.3730	0.67051	0.88568	0.4532

Paboon-Methode, welche die Ladung deutlich weniger über die einzelnen Atome separiert, ist erwartungsgemäß die stärkste positive Ladung am Kaliumkation und eine etwas niedrigere positive Ladung am Bleiatom zu finden. Die Selenatome tragen entsprechend gleichverteilt die negativen Ladungen.

Abbildung 9.3 gibt eine Übersicht über die Valenzmolekülorbitale von  $K^+[PbSe_3]^{4-}$  mit den zugehörigen Orbitalenergien. Die HOMO-LUMO-Lücke beträgt dabei 3.739 eV. Dem Verhältnis von freien Elektronenpaaren zu Bindungselektronen entsprechend weisen die meisten Orbitale den Charakter freier Elektronenpaare auf. Jedoch sind durch Verzerrungen in Richtung der Bindungsachsen auch Beiträge zu den 2c-Bindungen denkbar (Orbitale »b«, »d«, »e«, »f«, »g«). Die Orbitale »i« und »j« zeigen deutliche Bindungsbeiträge entlang der Kernverbindungsachsen. Bindende Wechselwirkungen zwischen dem Kaliumkation und dem  $[PbSe_3]^{4-}$  sind nicht erkennbar.

Aus den Molekülorbitalen wurden nach der Lokalisationsmethode von Boys die LMOs berechnet. Diese sind zusammengefasst nach dem jeweiligen Orbitaltyp in Abbildung 9.4a–c dargestellt und liefern das erwartete Bild des  $[PbSe_3]^{4-}$ -Ions zurück: ein freies Elektronenpaar am Bleiatom, je drei freie Elektronenpaare an den Selenatomen und je ein Orbital zwischen Blei und Selen. Bedingt durch den starken Elektronegativitätsunterschied zwischen Selen und Blei ist die deutliche Verschiebung der Bindungsorbitale zu den Selenatomen sowie die Aufweitung in deren Richtung.

Um eine Aussage über die Delokalisation der Elektronen innerhalb des Ionenpaares  $K^+[PbSe_3]^{4-}$  treffen zu können, wurde die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) berechnet. Diese ist in Abbildung 9.5 für unterschiedliche Isoflächenwerte dargestellt. Bei  $\eta$

### 9.3 Quantenchemische Rechnungen zu 28

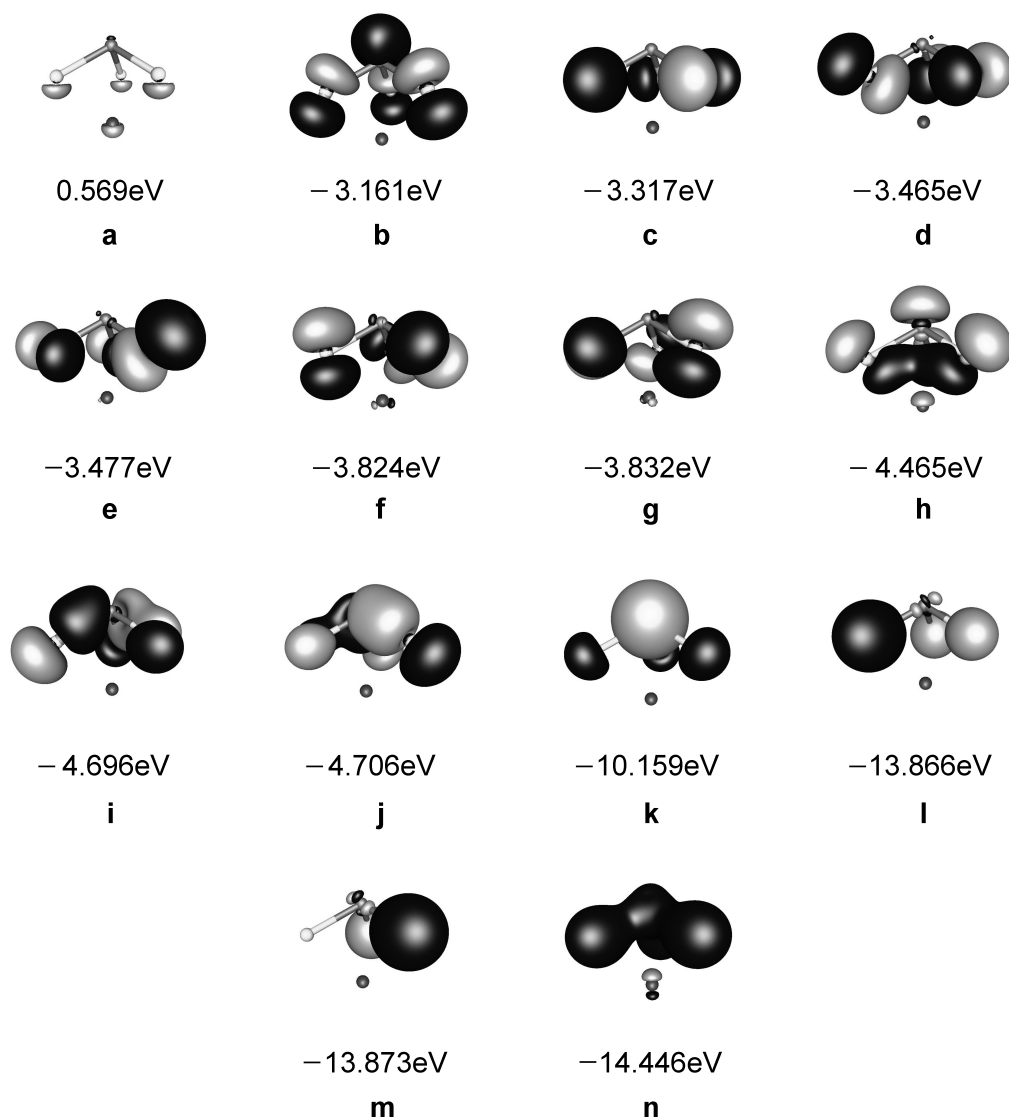


Abbildung 9.3 – LUMO und Valenzmolekülorbitale von  $K^+[PbSe_3]^{4-}$

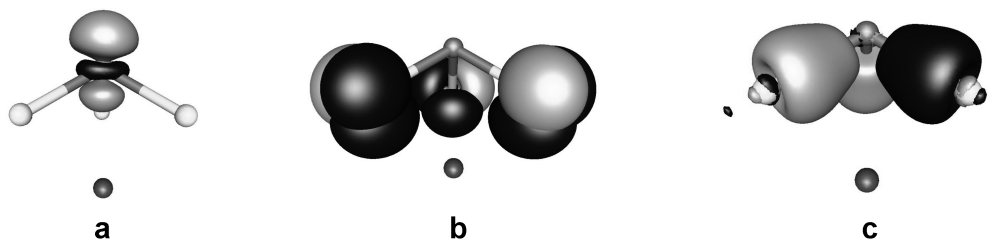
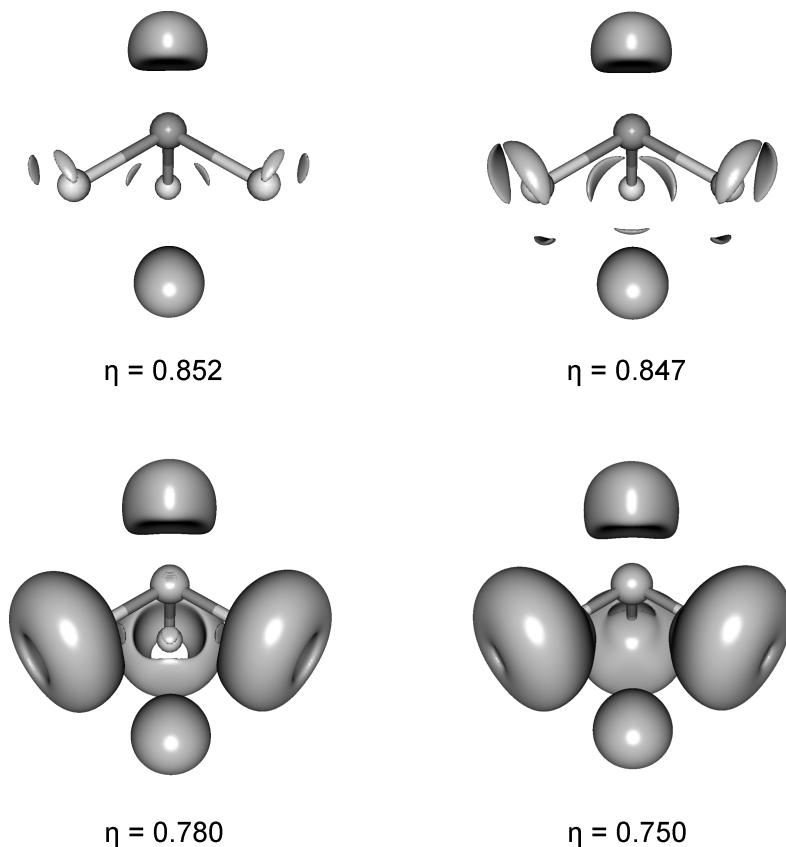


Abbildung 9.4 – LMOs von  $K^+[PbSe_3]^{4-}$



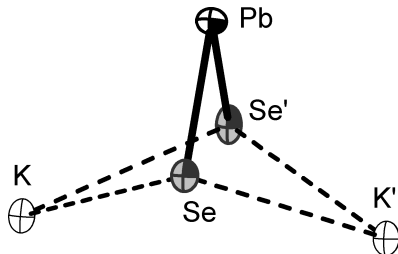
= 0.852 sind das monosynaptische Bassin des Bleiatoms, zwei monosynaptische Bassins je Selenatom und ein Kernbassin des Kaliumatoms sichtbar. Während die Lokalisationsdomäne am Bleiatom annähernd die Form einer Halbkugel besitzt, sind diejenigen der Selenatome sehr flach. Das Elektronendichteintegral über die Bassins ergibt am Bleiatom



**Abbildung 9.5** – Elektronenlokalisierungsfunktion von  $\text{K}^+[\text{PbSe}_3]^{4-}$

$1.95\text{ e}^-$  ( $\sigma^2 = 1.25$ ;  $\sigma_R^2 = 64\%$ ) und an den Selenatomen je ca.  $2.42\text{ e}^-$  ( $\sigma^2 = 1.30$ ;  $\sigma_R^2 = 54\%$ ). Die höhere Elektronenzahl an den Selenatomen entspricht durch den Elektronegativitätsunterschied den Erwartungen. Bei  $\eta = 0.847$  können auch die jeweils dritten monosynaptischen Bassins an den Selenatomen erkannt werden. Diese sind mit je  $2.00\text{ e}^-$  ( $\sigma^2 = 1.17$ ;  $\sigma_R^2 = 59\%$ ) besetzt. Die Unterschiede zu den anderen Bassins des Selens sind durch den Einfluss des Kaliumkations verursacht. Jedoch tritt entgegen den aus der Elektrostatik abgeleiteten Erwartungen keine Erhöhung, sondern eine Erniedrigung der Elektronenzahl auf. Dementsprechend überwiegt trotz der positiven Ladung des Kaliumkations die Abstoßung der Elektronen untereinander. Die Lokalisationsdomänen der Pb–Se-Bindungen treten bei  $\eta = 0.780$  auf. Übereinstimmend mit den LMOs liegen auch

die Attraktoren der disynaptischen Bassins nahe an den Selenatomen und die Isoflächen verwachsen sehr schnell mit denenjenigen der monosynaptischen Bassins ( $\eta = 0.750$ ). Das Integral liefert für alle drei disynaptischen Bassins einen Wert von  $1.06\text{ e}^-$  ( $\sigma^2 = 0.77$ ;  $\sigma_R^2 = 73\%$ ), so dass vergleichbar mit den vorgestellten Zinnbismutiden auch hier eine Verschiebung von Elektronendichte aus den Bindungen in die monosynaptischen Bassins festgestellt werden kann. Ein Attraktor zwischen Kalium und Selen liegt nicht vor, so dass an dieser Stelle von einer rein elektrostatischen Kation-Anion-Wechselwirkung ausgegangen werden kann. Zwischen den monosynaptischen Bassins des Selens ist die Delokalisation der Elektronen am höchsten. Ebenso tritt eine Fluktuation zu den disynaptischen Bassins auf, diese ist jedoch deutlich geringer ausgeprägt. Im Gegensatz dazu werden für das monosynaptische Bassin des Bleiatoms keine erhöhten Delokalisationsindizes gefunden. Veranschaulicht werden die unterschiedlichen Varianzen durch die mesomeren Grenzformeln des  $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ . Die Selenatome können ein freies Elektronenpaar für eine Doppelbindung zur Verfügung stellen, dementsprechend tritt eine erhöhte Fluktuation zwischen den Bassins auf. Eine Grenzstruktur, die das freie Elektronenpaar des Bleiatoms zur Ausbildung einer Doppelbindung nutzt, kann nicht formuliert werden.

9.3.2 Rechnungen an isoliertem  $2\text{K}^+[\text{PbSe}_2]^{2-}$ 

Während der Rechnungen an  $[\text{PbSe}_2]^{2-}$  (mit und ohne Berücksichtigung etwaiger Gegenionen) traten eine Reihe von Problemen, sowohl bezüglich der Geometrieoptimierung als auch der erhaltenen Orbitale auf, so dass vor den detaillierten Rechnungen ein »Screening« durchgeführt werden musste. Die veränderbaren Variablen betrafen die Zahl der Gegenionen und die möglichen Symmetrien  $C_1$ ,  $C_s$  und  $C_{2v}$  der gewählten Verbindungen als auch die Rechenmethoden. Für Letztere wurden HF- mit DFT-Rechnungen unter Einsatz verschiedener Funktionale (B3LYP und BP86) verglichen, sowie der Einfluss der Verwendung des COSMO-Modells untersucht. Als stabilste Variante erwies sich die HF-Rechnung mit Verwendung des COSMO-Modells, wobei das Anion durch zwei Gegenionen stabilisiert und die Restriktion der  $C_s$ -Symmetrie eingeführt wurde.

Tabelle 9.3 vergleicht die experimentell ermittelten mit den aus der Geometrieoptimierung erhaltenen Abständen. Beide stimmen sehr gut überein, es fällt jedoch auf, dass die

**Tabelle 9.3** – Vergleich experimenteller und geometrieoptimierter Abstände in  $2\text{K}^+[\text{PbSe}_2]^{2-}$

	$d_{exp} / \text{\AA}$	$d_{opt} / \text{\AA}$	$\Delta$		$d_{exp} / \text{\AA}$	$d_{opt} / \text{\AA}$	$\Delta$
<b>Pb–Se</b>	2.719	2.656	2.3 %	<b>K–Se'</b>	3.400	3.422	0.6 %
<b>Pb–Se'</b>	2.720	2.660	2.2 %	<b>K'–Se</b>	3.397	3.433	1.1 %
<b>K–Se</b>	3.397	3.433	1.1 %	<b>K'–Se'</b>	3.400	3.422	0.6 %

$$\Delta = \left| \frac{d_{opt} - d_{exp}}{d_{exp}} \right| \cdot 100$$

Pb–Se-Bindungen durch die Vernachlässigung des größten Teils der Koordinationssphäre etwas verkürzt werden. Ebenso wird der Winkel  $\angle(\text{Se–Pb–Se})$  von den aus den Röntgen- daten ermittelten  $99.32(1)^\circ$  auf  $98.66^\circ$  verkleinert. Die berechneten IR-Schwingungen für diese Geometrie sind alle positiv, womit das Vorliegen einer Minimumsstruktur sichergestellt ist.

### 9.3 Quantenchemische Rechnungen zu 28

Die Ladungsverteilungen entsprechen im Wesentlichen denjenigen des  $\text{K}^+[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Ionenpaares, wie Tabelle 9.4 zu entnehmen. Die Paboon-Methode erweist sich jedoch für

**Tabelle 9.4** – Gegenüberstellung verschiedener Populationsanalysen für  $2\text{K}^+[\text{PbSe}_2]^{2-}$

	Mulliken	NPA	Paboon
Pb	0.67899	0.91993	0.5523
Se	−1.21202	−1.43271	−0.8604
Se'	−1.21256	−1.43559	−0.8085
K & K'	0.87279	0.97418	0.5583

diese Verbindung als ungeeignet, da den Selenatomen deutlich unterschiedliche Ladungen zugewiesen werden, wofür es allerdings keinen ersichtlichen Grund gibt. Auch die geringe positive Ladung an Kalium ist eher unwahrscheinlich.

Im Gegensatz zum  $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anion, bei welchem nach dem Hybridisierungsmodell für die Verteilung des freien Elektronenpaares am Bleiatom nur ein Orbital zur Verfügung steht, sind für das Plumbylenanion sowohl ein Singulett- als auch ein Triplett-Zustand denkbar, da dem Bleiatom durch Bindung an lediglich zwei Selenatome zwei p-Orbitale für die Besetzung mit Elektronen verbleiben. Bereits bei der Startbesetzung der Orbitale mit Hilfe des »Hückel-Guess« findet **Turbomole** [98] ein closed-shell-System mit deutlicher HOMO-LUMO-Separierung. Nach Geometrieoptimierung beträgt diese 7.823 eV und ist damit für die Annahme eines Triplett-Zustandes oder einer beträchtlichen Anregung eines Elektrons vom HOMO ins LUMO zu groß. Um die Energien beider Zustände direkt vergleichen zu können, wurde der Triplettzustand explizit berechnet. Jedoch konnte bei der Geometrieoptimierung keine Konvergenz erreicht werden. Verwendet man den Energiewert des letzten Iterationsschrittes zum Vergleich, so ist dieser um 3.315 eV höher als die Energie des Singulettzustandes. Um die Annahme eines Singulettzustandes zu untermauern, wurden Rechnungen ohne die Kaliumgegenionen durchgeführt. Hier konnte für den Triplettzustand nur eine Konvergenz in der  $C_{2v}$ -Symmetrie erreicht werden. Dieser ist im Vergleich mit dem unter den selben Symmetriestriktionen berechneten Singulettzustand um 0.93 eV energiereicher, zudem wird eine negative Schwingung bei  $-118\text{ cm}^{-1}$  gefunden, welche darauf hinweist, dass die gefundene Struktur im Triplettzustand nicht das globale Minimum darstellt. Durch die Vernachlässigung der Gegenionen bleibt an dieser Stelle jedoch die Aufweitung des Bindungswinkels  $\angle(\text{Se-Pb-Se})$  um mehr als  $10^\circ$  und daher eine deutliche Veränderung der Geometrie zu berücksichtigen. Die ausgepräg-

ten Unterschiede lassen dennoch den Schluss zu, dass der Singulettzustand tatsächlich vorliegt. Dies entspricht auch den Erwartungen, denn mit steigender Periode nimmt die energetische Separation der s- und p-Orbitale zu und ist im Fall des Bleiatoms durch die relativistischen Effekte noch zusätzlich vergrößert. Auch der gefundene Bindungswinkel von ca.  $100^\circ$  und die mögliche Wechselwirkung der Orbitale des Selen mit dem freien p-Orbital am Bleiatom sprechen für den Singulettzustand.

Abbildung 9.6 zeigt die berechneten Valenzmolekülorbitale von  $2\text{K}^+[\text{PbSe}_2]^{2-}$ . Wie bereits für  $\text{K}^+[\text{PbSe}_3]^{4-}$  sind keine bindenden Orbitale zu den Kaliumkationen vorhanden. Die meisten Orbitale besitzen den Charakter freier Elektronenpaare. In den Orbitalen »a«, »b« und »f« sind Beiträge zu 2c-Bindungen enthalten.

Die aus den Molekülorbitalen errechneten lokalisierten Molekülorbitale (LMOs) bestätigen das klassische Bild des Plumbylenanions und sind in Abbildung 9.7a–c dargestellt. Am Bleiatom befindet sich ein besetztes Orbital, das einem freien Elektronenpaar entspricht, jedes Selenatom besitzt dementsprechend drei Orbitale. Die Bindungsorbitale sind wie für  $\text{K}^+[\text{PbSe}_3]^{4-}$  zum Bleiatom verjüngt und entlang der Bindungsachsen deutlich zu den Selenatomen verschoben. Wie schon aus den Valenzmolekülorbitalen zu folgern, sind keine bindenden Wechselwirkungen mit den Kaliumgegenionen vorhanden.

Nicht ganz so eindeutig interpretierbar sind die Ergebnisse der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF). Diese ist für unterschiedliche Isoflächenwerte  $\eta$  in Abbildung 9.8 dargestellt. Die monosynaptische Lokalisationsdomäne des Bleiatoms zeigt nicht, wie für das  $\text{K}^+[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Ionenpaar gefunden, eine annähernd halbkugelförmige Gestalt, sondern ist entlang einer Richtung deutlich elongiert. Zurückzuführen ist dieser Befund vermutlich darauf, dass durch den planaren Bau des  $[\text{PbSe}_2]^{2-}$  mehr freier Raum für die Ausdehnung der Elektronen zur Verfügung steht. Dementsprechend verläuft die elongierte Ausdehnungsrichtung senkrecht zu der durch die Atome des Anions aufgespannten Ebene. Das Elektronendichteintegral für dieses Bassins ergibt mit  $1.94\text{e}^-$  ( $\sigma^2 = 1.23$ ;  $\sigma_R^2 = 63\%$ ) nahezu den für ein freies Elektronenpaar erwarteten Wert. An den Selenatomen befinden sich jeweils nur zwei sehr flache und breite statt der drei erwarteten monosynaptischen Bassins. Aufgrund der erforderlichen Symmetriestrektionen ( $C_s$ ), der schnellen Verschmelzung der Isoflächen zu einem Ring ( $\eta = 0.81$ ) und einer hohen Delokalisation der Elektronen innerhalb der Bassins kann wahrscheinlich die erforderliche Auflösung für alle drei Attraktoren nicht erreicht werden. Auffällig ist zudem, dass die kaliumnahen Bassins mit je  $4.61\text{e}^-$  ( $\sigma^2 = 1.98$ ;  $\sigma_R^2 = 43\%$ ) deutlich höher besetzt sind als die kaliumfernen Bassins mit  $3.20\text{e}^-$  ( $\sigma^2 = 1.55$ ;  $\sigma_R^2 = 48\%$ ). Während für  $\text{K}^+[\text{PbSe}_3]^{4-}$  genau der gegenteilige Effekt beobachtet wurde, nämlich eine Abstoßung

### 9.3 Quantenchemische Rechnungen zu 28

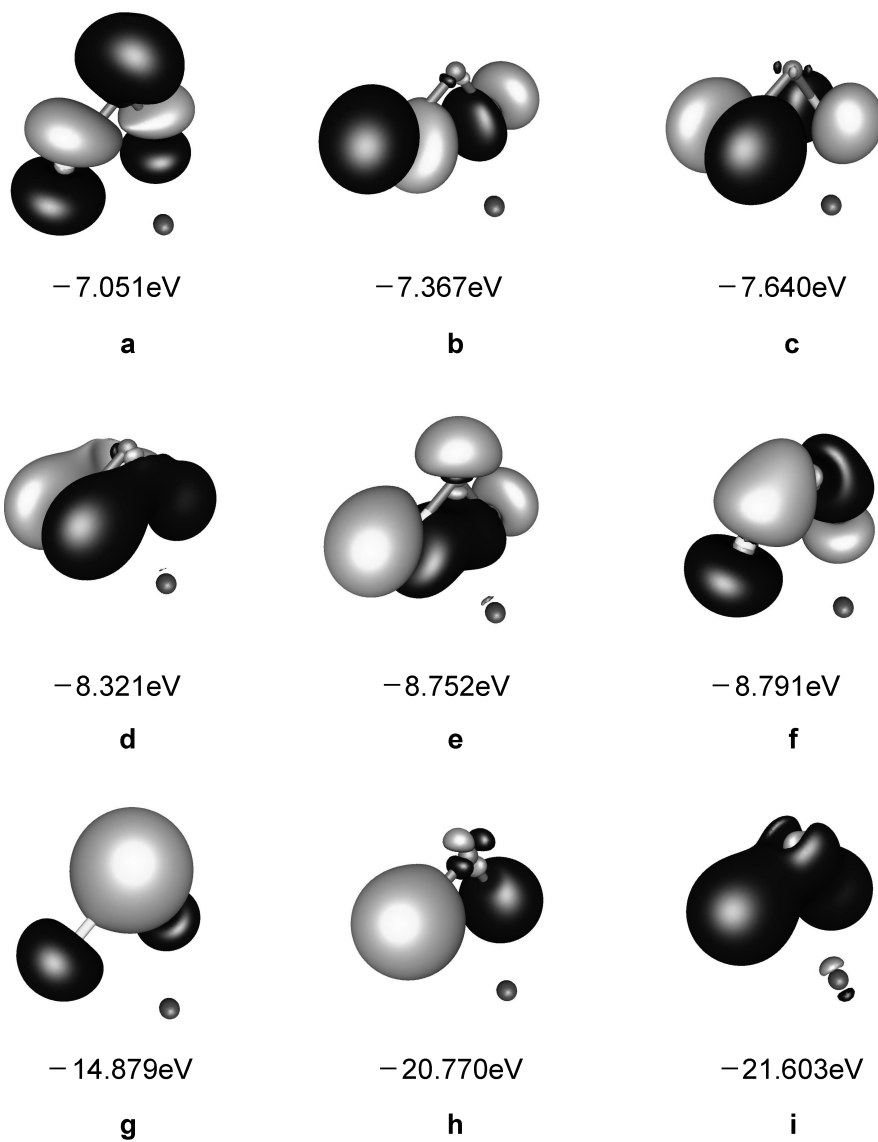


Abbildung 9.6 – Valenzmolekülorbitale von  $2\text{K}^+[\text{PbSe}_2]^{2-}$

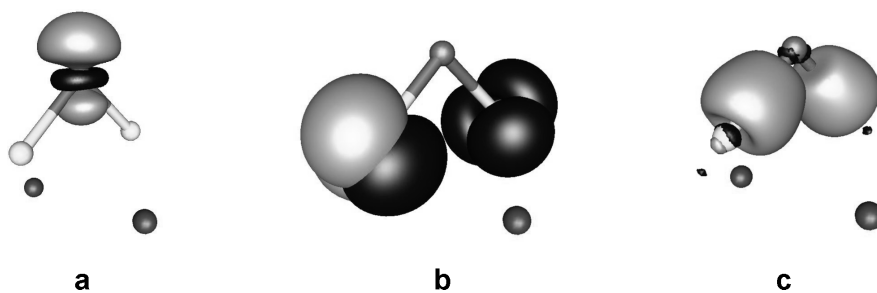
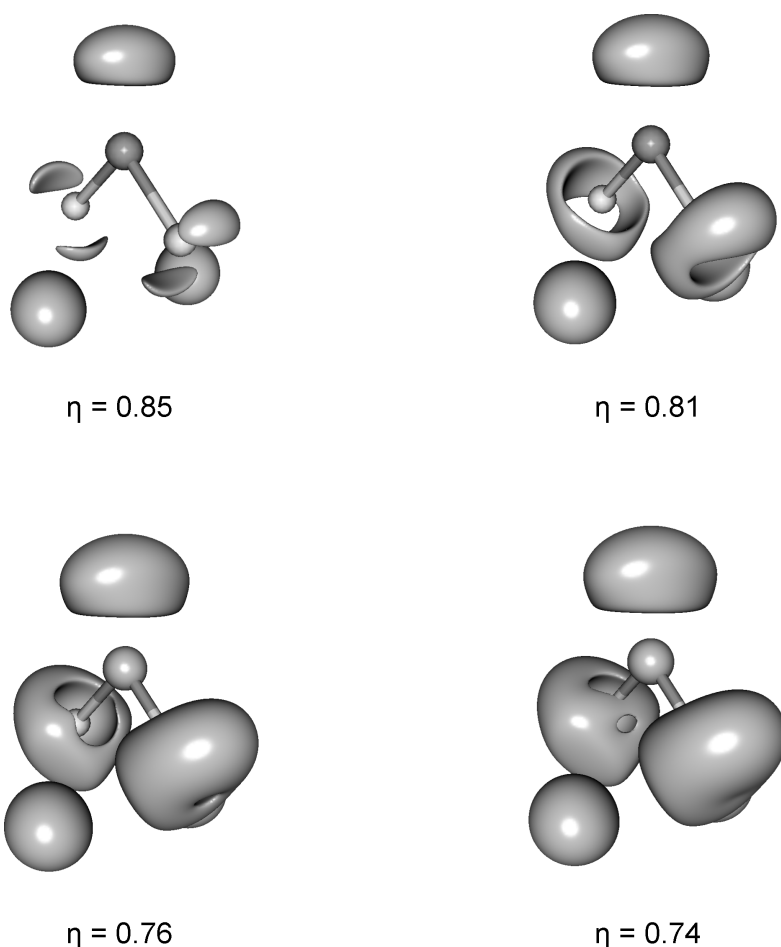


Abbildung 9.7 – LMOs von  $2\text{K}^+[\text{PbSe}_2]^{2-}$

der Elektronen und damit eine geringere Besetzung der kaliumnahen Bassins, scheint in diesem Fall durch die Einbeziehung von zwei Kaliumkationen die elektrostatische Anziehung zu überwiegen. Die Addition der Integralwerte ergibt  $7.81 e^-$  je Selenatom und damit ca. ein Elektron mehr als für  $K^+[PbSe_3]^{4-}$  mit  $6.83 e^-$ . Der Unterschied kommt dadurch zustande, dass im  $K^+[PbSe_3]^{4-}$  für das disynaptische Bassin ein eigener Attraktor gefunden werden kann, dessen Integral der Differenz von einem Elektron entspricht. Im vorliegenden Fall findet lediglich eine Verwachsung der Lokalisationsdomänen in die



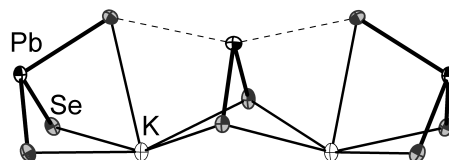
**Abbildung 9.8** – Elektronenlokalisierungsfunktion von  $2 K^+[PbSe_2]^{2-}$

Pb–Se-Kernverbindungsachse statt. Durch das Fehlen eines Attraktors auf der Kernverbindungsachse kann nicht mehr von einer kovalenten Bindung zwischen den Atomen gesprochen werden. Dies würde jedoch bedeuten, dass die Ionen  $Se^{2-}$  und  $Pb^{2+}$  trotz ihrer im Vergleich zum  $[PbSe_3]^{4-}$ -Anion kürzeren interatomaren Abstände ohne bin-

### 9.3 Quantenchemische Rechnungen zu 28

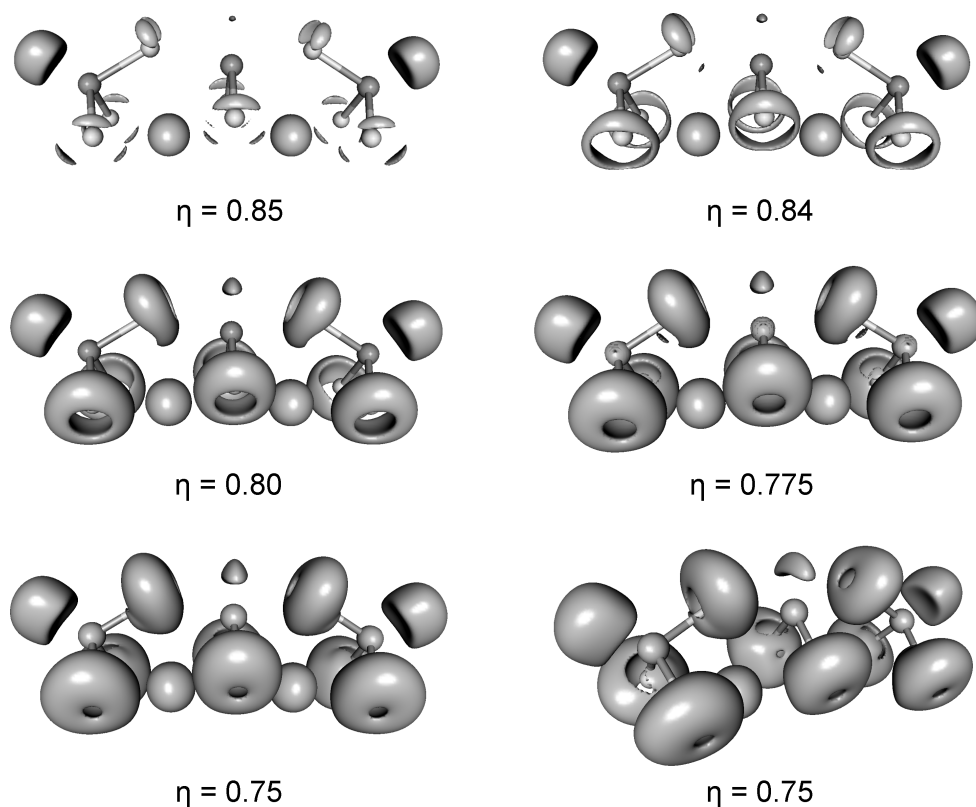
dende Wechselwirkung vorliegen. Es ist davon auszugehen, dass man sich hier an der Grenze der methodischen Möglichkeiten bewegt. Zum einen zeigt sich durch die Probleme bei der Geometrieoptimierung schon die geringe Stabilität des Anions. Zum anderen muss zur korrekten Beschreibung der relativistischen Effekte des Bleiatoms ein effektives Kernpotential eingesetzt werden. Dieses führt aber zu einer geringeren Ausprägung der Maxima der Elektronenlokalisierungsfunktion und damit zu einer weniger aufgelösten Beschreibung der Elektronen.



9.3.3 Rechnungen an  $2\text{K}^+[\text{PbSe}_3]^{4-}-[\text{PbSe}_2]^{2-}-[\text{PbSe}_3]^{4-}$ 

Für die zusammengesetzte Baueinheit  $2\text{K}^+[\text{PbSe}_3]^{4-}-[\text{PbSe}_2]^{2-}-[\text{PbSe}_3]^{4-}$  konnte keine Konvergenz der Geometrieoptimierung erreicht werden bzw. wich diese stark von der Startgeometrie ab. Dies war unabhängig von der gewählten Symmetrie sowie der Zahl der Gegenionen. Aus diesem Grund soll an dieser Stelle lediglich auf die Elektronenlokalisierungsfunktion der unoptimierten Struktur eingegangen werden. Zudem beschränkt sich die Diskussion auf die Unterschiede zu den bereits isoliert berechneten Fragmenten bzw. auf die möglichen Wechselwirkungen zwischen diesen.

Abbildung 9.9 zeigt die ELF für verschiedene Isoflächenwerte. Für  $\eta = 0.85$  und  $\eta =$



**Abbildung 9.9** – Elektronenlokalisierungsfunktion von  $2\text{K}^+[\text{PbSe}_3]^{4-}-[\text{PbSe}_2]^{2-}-[\text{PbSe}_3]^{4-}$

### 9.3 Quantenchemische Rechnungen zu 28

0.84 sind die monosynaptischen Bassins an den einzelnen Atomen zu erkennen. Im Gegensatz zum isolierten  $2\text{K}^+[\text{PbSe}_2]^{2-}$  können an den Selenatomen des Plumbylens nun drei Attraktoren gefunden werden. Dies dürfte auf die fehlende Geometrieoptimierung und die damit fehlende Symmetrie der Verbindung zurückzuführen sein. Die vier kaliumnäheren Bassins sind mit durchschnittlich  $2.50\text{ e}^-$  ( $\sigma^2 = 1.34$ ;  $\sigma_R^2 = 54\%$ ) und die zwei kaliumferneren Bassins mit  $2.81\text{ e}^-$  ( $\sigma^2 = 1.44$ ;  $\sigma_R^2 = 51\%$ ) bzw.  $2.90\text{ e}^-$  ( $\sigma^2 = 1.48$ ;  $\sigma_R^2 = 51\%$ ) besetzt. Der Trend kehrt sich damit im Vergleich zur isolierten Verbindung um. Die zwei  $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anionen verhalten sich identisch. Die monosynaptischen Selenbassins, deren Isoflächen erst bei  $\eta = 0.84$  sichtbar werden, sind im Vergleich zur isolierten Spezies etwas mehr in Richtung des Bleiatoms der Plumbyleneinheit ausgelenkt. Eine Interpretation als disynaptische Bassins ist aber nicht möglich, da der Abstand zwischen den Attraktoren und dem Bleiatom zu groß ist. Auch eine Delokalisation der Elektronen zum Kernbassins des Bleis der Plumbyleneinheit findet nicht statt. Hinweise auf eine über die Elektrostatik hinausgehende Wechselwirkung mit den Kaliumkationen können ebenfalls nicht gefunden werden. Erhöhte Delokalisationsindizes treten wiederum ausschließlich innerhalb der monosynaptischen Bassins der einzelnen Selenatome auf.

## 9.4 K<sub>2</sub>Se · NH<sub>3</sub> (29)

### 9.4.1 Darstellung und Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung K<sub>2</sub>Se · NH<sub>3</sub> konnte in Form oranger Kristalle aus der Umsetzung von Pb-Se mit elementarem Kalium in flüssigem Ammoniak gewonnen werden. Für die genauen Einwaagen siehe Tabelle 4.4.

Tabelle 9.5 enthält eine Übersicht über die Daten zu Strukturmessung, -verfeinerung und -lösung von K<sub>2</sub>Se · NH<sub>3</sub>. Auf die geometrische Konstruktion der Wasserstoffatome des

**Tabelle 9.5** – K<sub>2</sub>Se · NH<sub>3</sub> – Daten der Einkristallstrukturanalyse

<b>Summenformel</b>	H <sub>3</sub> K <sub>2</sub> NSe	<b>Temperatur</b>	123(1) K
<i>M<sub>r</sub></i>	174.19 g·mol <sup>-1</sup>	<b><i>F</i>(000)</b>	328.0
<b>Kristallgröße</b>	0.2×0.2×0.2 mm	<b>gemessene Reflexe</b>	6178
<b>Kristallform</b>	Block	<b>unabhängige Reflexe</b>	609
<b>Kristallfarbe</b>	orange	<b>2Θ-Bereich</b>	5.99° – 52.63°
<b>Kristallsystem</b>	orthorhombisch	<b>Completeness</b>	99.70 %
<b>Raumgruppe</b>	<i>Pnma</i> (Nr. 62)		–14 ≤ <i>h</i> ≤ 14
<i>μ</i>	8.657 mm <sup>-1</sup>	<b><i>hkl</i>-Bereich</b>	–6 ≤ <i>k</i> ≤ 6
<i>ρ</i>	2.230 g·cm <sup>-3</sup>		–10 ≤ <i>l</i> ≤ 10
<i>a</i>	11.3598(3) Å	<b>H-Atome</b>	–
<i>b</i>	5.3822(1) Å	<i>R<sub>int</sub></i>	0.028
<i>c</i>	8.4875(2) Å	<b>Absorptionskorrektur</b>	multiscan
<i>α</i>	90°	<i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	0.639, 1.000
<i>β</i>	90°	<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ( <b>alle Reflexe</b> )	0.020, 0.045
<i>γ</i>	90°	<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ( <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> ))	0.018, 0.044
<i>V</i>	518.93(2) Å <sup>3</sup>	<i>S</i>	1.084
<i>Z</i>	4	<b>Parameter/Restraints</b>	25/0
<b>Gerät</b>	SuperNova (Mo)	Δ <i>ρ<sub>max</sub></i>	1.37 e·Å <sup>-3</sup>
<b>Strahlung</b>	MoK <sub>α</sub> , λ̄ = 0.71073 Å	Δ <i>ρ<sub>min</sub></i>	–0.47 e·Å <sup>-3</sup>

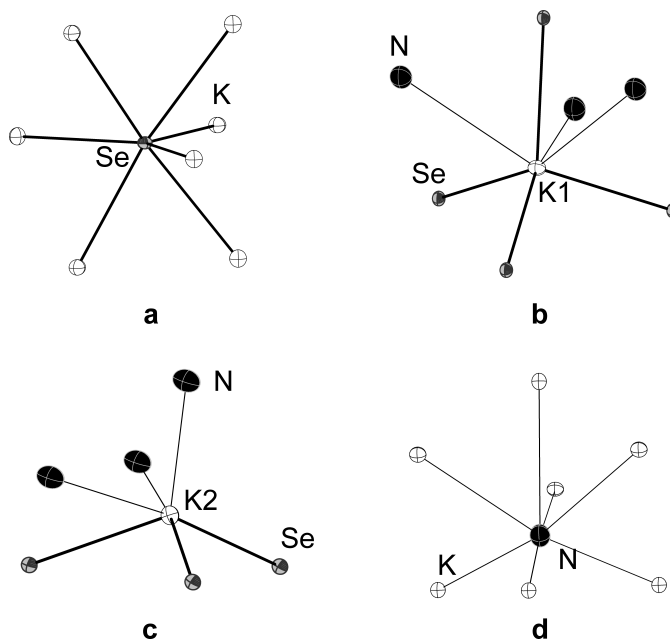
in der Struktur enthaltenen Ammoniakmoleküls wurde verzichtet, da dieses zahlreiche Koordinationen zu Kaliumkationen aufweist und damit keine eindeutige Bestimmung der Lage der Wasserstoffatome möglich war.

### 9.4.2 Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit der Struktur enthält ein Monoselenidanion, zwei symmetrie-unabhängige Kaliumkationen und ein Ammoniakmolekül. Abbildungen 9.10a–d stellen die Koordinationsumgebungen der einzelnen Bausteine dar. Das Selenidanion wird von

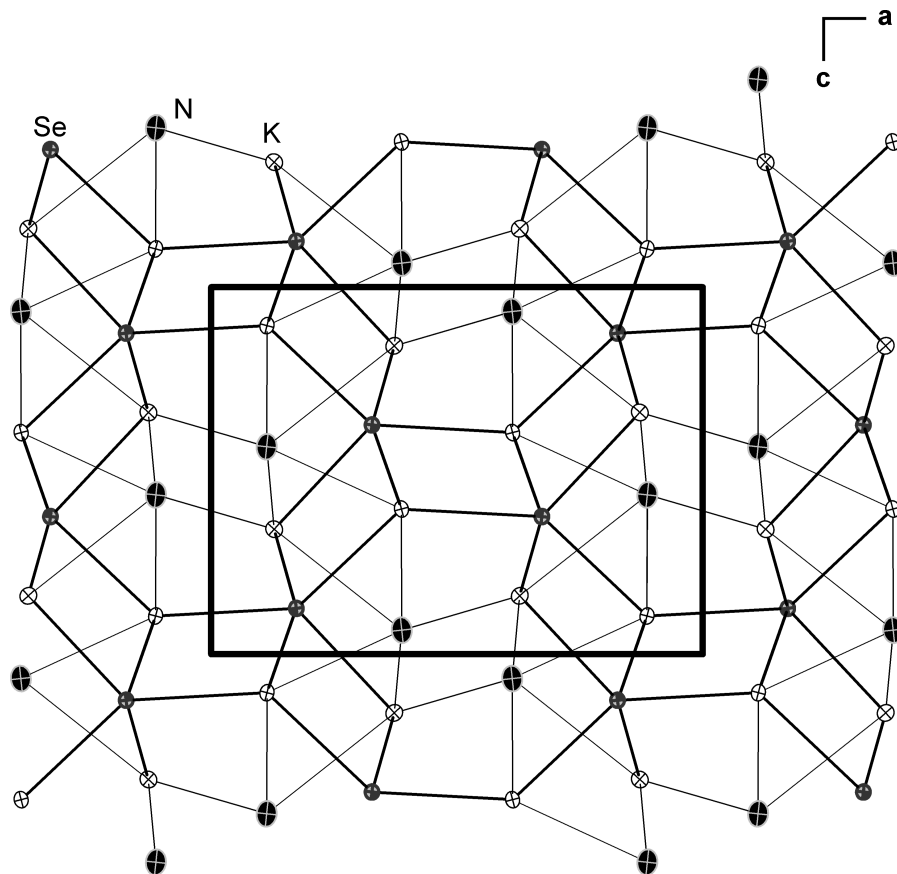
#### 9.4 $K_2Se \cdot NH_3$ (29)

sieben Kaliumkationen im Abstandsintervall von 3.2568(8) Å–3.3908(8) Å umgeben. Betrachtet man die Umgebung der Kaliumkationen, so koordinieren die Selenanionen das Kaliumatom K1 verzerrt tetraedrisch, K2 wird derart koordiniert, dass eine verzerrt trigonal pyramidale Struktur entsteht. Wie den Abbildung 9.10b und 9.10c zu entneh-



**Abbildung 9.10** – Koordinationsumgebung **a)** des Selenidanions **b)** von K1 **c)** von K2 **d)** des Ammoniakmoleküls

men erfolgt die Absättigung der Koordinationssphäre der Kaliumatome durch je drei Ammoniakmoleküle. Das Ammoniakmolekül ist, wie in Abbildung 9.10d gezeigt durch sieben Kaliumkationen umgeben. Die K–N-Abstände variieren zwischen 2.8450(1) Å und 3.8821(1) Å. Das durch die Kation-Anion-Wechselwirkungen aufgebaute Netzwerk in dessen Lücken die Ammoniakmoleküle sitzen, ist in Abbildung 9.11 dargestellt.



**Abbildung 9.11** – Ausschnitt aus der Struktur von  $K_2Se \cdot NH_3$  mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse

## 9.5 Zusammenfassender Überblick

Wie in Kapitel 9.2 dargelegt, konnte die Verbindung  $\text{K}_{10}[\text{PbSe}_3]_2[\text{PbSe}_2] \cdot 16 \text{NH}_3$  reproduzierbar über unterschiedliche Synthesewege erhalten werden.

Das in der Struktur enthaltene  $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anion wurde in den drei Verbindungen  $M_4^I[\text{PbSe}_3] \cdot x \text{NH}_3$  ( $M^I/x = \text{Li}/11, \text{Rb}/2$ ) und  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Rb}_3[\text{PbSe}_3] \cdot 2 \text{NH}_3$  [162, 197] »isoliert« kristallisiert. Die damit gezeigte Stabilität des  $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anions wird auch in den quantenchemischen Rechnungen deutlich. Außer der nötigen Stabilisierung der Geometrie durch ein überkappendes Kaliumgegenion, was durch den offenen Bau des Ions durchaus zu erwarten war, traten keine weiteren Schwierigkeiten auf. Alle durchgeführten quantenchemischen Rechnungen stimmen in ihrer Kernaussage überein und stützen das klassische Bild des Anions, wie es durch die Valenzstrichformel vermittelt wird.

Deutlich mehr Hindernisse mussten zur Berechnung des  $[\text{PbSe}_2]^{2-}$ -Anions umgangen werden. Die reichliche Anzahl an Fehlschlägen wies bereits auf eine geringe Stabilität des Anions hin und wird durch das Fehlen von Kristallstrukturdaten untermauert. Bisher konnte kein Nachweis für ein alleiniges Auftreten des Anions erbracht werden. Bekannt ist ausschließlich das  $[\text{PbSe}_2\text{NH}_2]^{3-}$ -Anion [197], bei dem eine zusätzliche Stabilisierung durch einen Amiddonor erreicht wird. Untersucht ist dieses Verhalten bereits für organosubstituierte Plumbylene, bei welchen die Sperrigkeit des organischen Restes über die Stabilität des Plumbylens entscheidet [144]. Im vorliegenden Fall sind die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen nicht so eindeutig und leicht interpretierbar wie für das  $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anion, es zeichnen sich dennoch einige Tendenzen ab. Der Singulett- ist gegenüber dem Triplettzustand energetisch deutlich stabiler. Die beim Triplettzustand auftretende negative Schwingung ist ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen des Singulettzustandes. Da es trotz der geringen Stabilität des Plumbylens möglich war, die Geometrie durch die Wahl geeigneter Parameter innerhalb typischer Fehlergrenzen konstant zu halten, ist ein Vergleich mit dem  $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ -Anion zulässig. Die Populationsanalysen und die lokalisierten Molekülorbitale zeigen in beiden Fällen das erwartete klassische Bild heteropolarer 2c-Bindungen innerhalb der Ionen. Für das  $[\text{PbSe}_3]^{4-}$  stützt die Elektronenlokalisierungsfunktion dieses Bild. Demnach ist anzunehmen, dass auch das  $[\text{PbSe}_2]^{2-}$  tatsächlich dieser Beschreibung folgt. Die nicht ganz so eindeutigen Ergebnisse der ELF sind in diesem Fall vermutlich auf eine zu hohe Sensitivität der Methode auf die Stabilitätsprobleme des Plumbylens zurückzuführen.

Für das gemeinsame Auftreten beider Ionen in  $\text{K}_{10}[\text{PbSe}_3]_2[\text{PbSe}_2] \cdot 16 \text{NH}_3$  konnten anhand der quantenchemischen Rechnungen keine Hinweise auf das Vorliegen kovalenter

Wechselwirkungen innerhalb des Trimers  $[\text{PbSe}_3]^{4-}-[\text{PbSe}_2]^{2-}-[\text{PbSe}_3]^{4-}$  gefunden werden. Schon die scheiternde Geometrieoptimierung ließ den Schluss auf das Fehlen starker Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Bausteinen zu. Die Elektronenlokalisierungsfunktion bestätigte diesen Befund. Demnach ist anzunehmen, dass die Stabilität der Struktur in der Summation ungerichteter Wechselwirkungen, wie der elektrostatischen Anziehung und Van-der-Waals-Kräften begründet liegt.





## 10 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit gliederte sich in die zwei großen Themengebiete der Zinnbismutide und der Selenidoplumbate.

Im Bereich der Zinnbismutide ist es gelungen bisher völlig unbekannte Anionen in flüssigem Ammoniak darzustellen und zu kristallisieren sowie die Basis bereits bekannter Zinnbismutidverbindungen zu verbreitern. Die bisher bekannten Anionen  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$  [62, 69] und  $[\text{Sn}_7\text{Bi}_2]^{2-}$  [68] sind durch starke Besetzungsfehlordnungen in ihren Kristallstrukturen geprägt. In dieser Arbeit ist es durch den Einsatz von [18]Krone-6 gelungen, in vielen Verbindungen, wie etwa dem  $[\text{Rb}@[18]\text{Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 7 \text{NH}_3$  oder  $[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]_4[\text{Sn}_4\text{Bi}_4] \cdot 12 \text{NH}_3$ , die Entstehung von Fehlordnung zu verhindern. Durch die Variation der chelatisierenden Reagenzien und die dadurch mehr oder weniger ausgeprägte Fehlordnung der Anionen konnte gezeigt werden, dass die tiefe Temperatur des flüssigen Ammoniaks der Verhinderung von Fehlordnung zuträglich ist, jedoch im Vergleich zu den benötigten Kation-Anion-Kontakten nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Neben einer ganzen Reihe neuer Verbindungen des  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ -Anions konnten die vier bisher unbekannten Anionen  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ ,  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ ,  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$  und  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$  erhalten werden. Zusätzlich konnte das Tetrahedran  $[\text{Sn}_3\text{Bi}]^{3-}$  in Superposition mit dem  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$  in einer Kristallstruktur nachgewiesen werden. Der sicherlich ungewöhnlichste Cluster dieser Liste ist das  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ , welcher durch seinen offenen kronenartigen Aufbau auffiel. Anhand theoretischer Rechnungen konnte gezeigt werden, dass es sich bei diesem Käfig um ein lokales Minimum handelt und dieser damit als mögliche Zwischenstufe bei der Bildung größerer Cluster angesehen werden kann. So können das  $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$  und das  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$  entweder analog der 15. Gruppe als einfach überkappte nortricyclanartige Käfige aufgefasst werden oder aber, durch die Kenntnis des  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$  wahrscheinlicher, als Reaktionsprodukt dieses Clusters mit in Lösung vorhandenen  $E$ -Bi-Hanteln ( $E = \text{Sn}, \text{Bi}$ ) oder anderen Zinnbismutidfragmenten. Das  $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Ion lässt sich formal vom homoatomaren  $[\text{Sn}_9]^{4-}$  ableiten und stellt nach Wade einen *arachno*-Cluster dar. Eine strukturelle Beziehung zum  $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$  liegt hier nicht vor.

Die pulverdiffraktometrische und Raman-spektroskopische Charakterisierung der Fest-

körperphasen, welche als Ausgangspunkt der meisten Synthesen dienten, zeigen keine Hinweise auf die Bildung gemischter Zinnbismutide. Im Generellen können abhängig vom gewählten Alkalimetallgegenion verschiedene Bismutide und elementares Zinn sowie homoatomare Stannidphasen nachgewiesen werden. Die Bildung heteroatomarer Spezies kann erst durch Extraktion der Festkörperphasen erreicht werden. Die Abhängigkeit der Art der gebildeten Spezies von den eingesetzten Gegenionen ist in Lösung nahezu aufgehoben. Charakterisierungen mittels ESI-MS legen nahe, dass unabhängig vom Gegenion die gleichen Anionen gebildet werden.  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Art der in Lösung gebildeten Cluster ebenfalls nicht von einem chelatisierenden Zusatz abhängig ist. Im Kontrast dazu wird der Einfluss der Größe des Gegenions auf die aus flüssigem Ammoniak kristallisierenden Spezies umso deutlicher. Für das vieratomige  $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$  konnten Verbindungen mit den Gegenionen Li–Rb erhalten werden. Alle Versuche eine analoge cäsiumhaltige Verbindung zu kristallisieren scheiterten. Für die schweren Homologen der Alkalimetalle Rb und Cs konnten hauptsächlich die größeren achttatomigen Spezies mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden.

Durch die Darstellung von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]$ ,  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot \text{NH}_3$  sowie  $[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]_4[\text{Sn}_4\text{Bi}_4] \cdot 12 \text{NH}_3$  via direkte Reduktion der Elemente in flüssigem Ammoniak konnte dieser Syntheseweg neben der Verwendung von Precursorphasen für die Darstellung heteroatomarer Zinnbismutide etabliert werden. Die längeren Reaktions- und Kristallisationszeiten, die auf diesem Weg in Kauf genommen werden müssen, wurden aber durch eine deutlich bessere Kristallqualität wieder ausgeglichen. Die Verbindungen  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot \text{NH}_3$  und  $[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]_4[\text{Sn}_4\text{Bi}_4] \cdot 12 \text{NH}_3$  konnten durch beide Methoden gewonnen und mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden. In beiden Fällen war eine deutlich bessere Qualität der Kristalle für die Darstellung durch die direkte Reduktion zu beobachten.

Die theoretischen Rechnungen an den neu erhaltenen Ionen zeigen, dass häufig 3c-Bindungen auftreten, welche in den vorgestellten Anionen ausschließlich in Zinndreiecksflächen lokalisiert sind. Die Attraktoren der disynaptischen Bindungsbassins liegen aufgrund der Käfigspannung zumeist neben den Kernverbindungsachsen und weisen so auf gebogene Bindungen hin. Weiterhin wird anhand der Ergebnisse der Elektronenlokalisierungsfunktionen deutlich, dass Elektronendichte aus den Bindungen an die Außenseite der Cluster verschoben wird. Die Delokalisationsindizes zeigen, dass die Elektronen nur innerhalb benachbarter Bassins fluktuieren. Damit ist eine gute Beweglichkeit der Elektronen gegeben, diese erreicht aber nicht die Ausmaße aromatischer Strukturen, bei denen eine weitreichendere Delokalisation über das gesamte System auftritt.

Die neu charakterisierten Zinnbismutidanionen dieser Arbeit sind sicherlich nur ein kleiner Ausschnitt dessen, was noch erreicht werden kann. ESI-MS-Messungen zeigen eine Vielzahl an Ionen, die noch kristallisiert und charakterisiert werden können. Hierfür müssen nur die richtigen Bedingungen gefunden werden. Eine Möglichkeit ist das Arbeiten bei höheren Temperaturen um das Gleichgewicht der Spezies in Lösung zu verschieben. Möglich wäre dies in flüssigem Ammoniak durch den Einsatz von Autoklaven und Hochdruckkampullen. Der große Einfluss der Größe des Gegenions auf die kristallisierenden Spezies legt nahe, verschiedene Alkalimetallkombinationen zu verwenden oder auch Erdalkalielemente einzusetzen. Zudem kann der gleichzeitige Einsatz verschiedener chelatisierender Reagenzien sinnvoll sein, um eine möglichst optimale Packungsdichte zu ermöglichen. Auch die Verdrängung der Ionen aus Lösung durch Überschichten mit anderen Lösungsmitteln, wie es bei der Darstellung des  $[\text{Sn}_7\text{Bi}_2]^{2-}$  [68] gelungen ist, stellt eine weitere Kristallisationsmöglichkeit dar. Weiterführend sind Umsetzungen mit Übergangsmetallkomplexen von großem Interesse. Ausgehend von der Verbindung  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot \text{en}$  wurden hier bereits sehr vielversprechende Ergebnisse durch Dehnen et al. erzielt. So konnten unter anderem die Anionen  $[\text{Ni}_2\text{Sn}_7\text{Bi}_5]^{3-}$  [72],  $[\text{Eu}@[\text{Sn}_6\text{Bi}_8]]^{4-}$  [73],  $[\text{Zn}_6\text{Sn}_3\text{Bi}_8]^{4-}$  [68],  $[\text{Pd}_3\text{Sn}_8\text{Bi}_6]^{4-}$  [74],  $[\text{Ln}@[\text{Sn}_7\text{Bi}_7]]^{4-}$  und  $[\text{Ln}@[\text{Sn}_4\text{Bi}_9]]^{4-}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ ) [71] aus derartigen Reaktionen erhalten werden. Diese Umsetzungen sind sicherlich stark von der gewählten Reaktionstemperatur abhängig, wodurch sich in flüssigem Ammoniak die Synthese in Autoklaven anbietet, da hier die Reaktionstemperatur relativ frei variiert werden kann.

Im Bereich der Selenidoplumbate wurden mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen verschiedene Bausteine der Verbindung  $\text{K}_{10}[\text{PbSe}_3]_2[\text{PbSe}_2] \cdot 16 \text{NH}_3$  untersucht. Das enthaltene  $[\text{PbSe}_3]^{4-}$ , welches auch in unterschiedlichen Verbindungen »isoliert« kristallisiert werden konnte [162, 197], kann mit Hilfe polarer  $2c$ -Bindungen beschrieben werden. Für das  $[\text{PbSe}_2]^{2-}$  konnte der Singulettzustand als die deutlich energieärmere und damit stabilere Elektronenkonfiguration nachgewiesen werden. Durch Stabilitätsprobleme sind die quantenchemischen Rechnungen nicht so eindeutig interpretierbar, es ist jedoch davon auszugehen, dass eine äquivalente Beschreibung wie für das  $[\text{PbSe}_3]^{4-}$  möglich ist. Eine bindende Wechselwirkung beider Anionen war trotz der räumlichen Nähe in der Kristallstruktur nicht nachzuweisen. Die Stabilisierung in dieser Geometrie wird daher auf die Summation schwacher Wechselwirkungen zurückgeführt.

Interessante Ergebnisse sind auf dem Gebiet der Selenidoplumbate durch die zwei möglichen Oxidationsstufen +II und +IV des Bleiatoms zu erwarten. Während die seit längerer Zeit bekannten und auch in dieser Arbeit näher untersuchten Selenidoplumba-

tanionen alle die formale Oxidationsstufe +II aufwiesen, ist es Dehnen et al. durch den Einsatz von Autoklaven im Jahr 2014 gelungen die oxidierte Spezies  $[\text{PbSe}_4]^{4-}$  zu synthetisieren, in welcher das Bleiatom formal in Oxidationsstufe +IV vorliegt [58]. Neben den Einkristallstrukturdaten sind jedoch noch keine genauen Charakterisierungen von Selenidoplumbatlösungen bekannt. Hier würden sich NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen anbieten um einen Überblick über die in Lösung existierenden Ionen zu erhalten. Durch Einsatz verschiedener Oxidations- und Reduktionsmittel kann möglicherweise die am Bleiatom auftretende Oxidationsstufe gezielt gesteuert werden.

# Literatur

- [1] A. Joannis, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1891**, *113*, 795 (siehe S. 3).
- [2] F. Laves, *Naturwissenschaften* **1941**, *17*, 244–255 (siehe S. 3).
- [3] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3630–3670 (siehe S. 3).
- [4] B. Eisenmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1764–1767 (siehe S. 3).
- [5] W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, *247*, 1–21 (siehe S. 3).
- [6] L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9245–9246 (siehe S. 3).
- [7] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, PMID: 12224941, 10990–10991 (siehe S. 3).
- [8] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, PMID: 12971742, 5789–5791 (siehe S. 3).
- [9] R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2266–2273 (siehe S. 3).
- [10] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1977–1981 (siehe S. 3).
- [11] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1149–1153 (siehe S. 3).
- [12] C. Suchentrunk, J. Daniels, M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, N. Korber, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 277–283 (siehe S. 3).
- [13] A. Nienhaus, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1752–1758 (siehe S. 3).
- [14] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 1878 (siehe S. 3).
- [15] C. Downie, J.-G. Mao, H. Parmar, A. M. Guloy, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, PMID: 15018521, 1992–1997 (siehe S. 3).

## Literatur

- [16] C. Downie, Z. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 337–340 (siehe S. 3).
- [17] M. W. Hull, A. Ugrinov, I. Petrov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, PMID: 17311378, 2704–2708 (siehe S. 3).
- [18] M. W. Hull, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6695–6698 (siehe S. 3).
- [19] D. J. Chapman, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, PMID: 18510308, 6009–6013 (siehe S. 3).
- [20] M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, PMID: 19496567, 9026–9037 (siehe S. 3).
- [21] M. M. Gillett-Kunnath, I. Petrov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, PMID: 20000832, 721–729 (siehe S. 3).
- [22] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3727–3733 (siehe S. 3).
- [23] F. S. Kocak, P. Y. Zavalij, Y.-F. Lam, B. W. Eichhorn, *Chem. Commun.* **2009**, 4197–4199 (siehe S. 3).
- [24] M. M. Gillett-Kunnath, A. G. Oliver, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6560–6562 (siehe S. 3–5, 165).
- [25] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, PMID: 11890785, 2442–2443 (siehe S. 3).
- [26] A. Ugrinov, S. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14059–14064 (siehe S. 3).
- [27] B. Kesanli, J. Fettingner, B. Eichhorn, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5277–5285 (siehe S. 3).
- [28] B. Kesanli, J. Fettingner, D. R. Gardner, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, PMID: 11971727, 4779–4786 (siehe S. 3).
- [29] J. Campbell, H. P. A. Mercier, H. Franke, D. P. Santry, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, PMID: 11782147, 86–107 (siehe S. 3).
- [30] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 3663–3669 (siehe S. 3).
- [31] E. N. Esenturk, J. Fettingner, B. Eichhorn, *Polyhedron* **2006**, *25*, 521 (siehe S. 3).
- [32] D. Rios, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, PMID: 20552962, 6396–6398 (siehe S. 3).

- [33] D. O. Downing, P. Zavalij, B. W. Eichhorn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 890–894 (siehe S. 3).
- [34] M. Waibel, O. Pecher, B. Mausolf, F. Haarmann, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5541–5546 (siehe S. 3–5).
- [35] A. Nienhaus, R. Hauptmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3213–3215 (siehe S. 3).
- [36] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, F. Kraus, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1638–1640 (siehe S. 3).
- [37] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, I. Krossing, U. Preiss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5310–5313 (siehe S. 3).
- [38] M. B. Boeddinghaus, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2338–2341 (siehe S. 3).
- [39] J.-Q. Wang, B. Wahl, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6592–6595 (siehe S. 3).
- [40] S. Scharfe, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 1207–1213 (siehe S. 3).
- [41] L. Yong, M. B. Boeddinghaus, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1293–1296 (siehe S. 3).
- [42] E. N. Esenturk, J. Fettinger, Y.-F. Lam, B. Eichhorn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2132–2134 (siehe S. 3).
- [43] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4026–4028 (siehe S. 3).
- [44] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, PMID: 15913347, 7676–7677 (siehe S. 3).
- [45] E. N. Esenturk, J. Fettinger, B. Eichhorn, *Chem. Commun.* **2005**, 247–249 (siehe S. 3).
- [46] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, PMID: 16551125, 4155–4161 (siehe S. 3).
- [47] E. N. Esenturk, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, PMID: 16390097, 12–13 (siehe S. 3).
- [48] E. N. Esenturk, J. Fettinger, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, PMID: 16834391, 9178–9186 (siehe S. 3).

## Literatur

- [49] F. S. Kocak, P. Zavalij, Y.-F. Lam, B. W. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, PMID: 18380457, 3515–3520 (siehe S. 3).
- [50] S. Scharfe, T. F. Fässler, S. Stegmaier, S. D. Hoffmann, K. Ruhland, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4479–4483 (siehe S. 3).
- [51] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1998–2002 (siehe S. 3).
- [52] B. Zhou, M. S. Denning, D. L. Kays, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, PMID: 19196003, 2802–2803 (siehe S. 3).
- [53] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, B. Wahl, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1793–1798 (siehe S. 3).
- [54] C. M. Knapp, J. S. Large, N. H. Rees, J. M. Goicoechea, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 735–745 (siehe S. 3–5, 52).
- [55] M. Waibel, F. Kraus, S. Scharfe, B. Wahl, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6611–6615 (siehe S. 3).
- [56] F. Lips, I. Schellenberg, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12968–12973 (siehe S. 4, 5).
- [57] R. Ababei, J. Heine, M. Holynska, G. Thiele, B. Weinert, X. Xie, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11295–11297 (siehe S. 4, 5).
- [58] G. Thiele, T. Krüger, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4787–4791 (siehe S. 4, 173, 198).
- [59] L. Xu, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5383–5389 (siehe S. 4, 5).
- [60] R. C. Burns, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2804–2810 (siehe S. 4, 5).
- [61] R. C. Burns, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2627–2632 (siehe S. 4).
- [62] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3286–3290 (siehe S. 4, 5, 21, 32, 34, 40, 49, 195).
- [63] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 979–981 (siehe S. 4, 5).
- [64] M. Waibel, C. B. Benda, B. Wahl, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12928–12931 (siehe S. 4, 5).
- [65] M. Bjorgvinsson, J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 741–749 (siehe S. 4, 173).



- [66] D. Rios, M. M. Gillett-Kunnath, J. D. Taylor, A. G. Oliver, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2373–2377 (siehe S. 4, 5).
- [67] M. M. Gillett-Kunnath, A. Munoz-Castro, S. C. Sevov, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3524–3526 (siehe S. 4).
- [68] F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6557–6560 (siehe S. 5, 33, 40, 45, 195, 197).
- [69] F. Lips, M. Raupach, W. Massa, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 859–863 (siehe S. 5, 21, 32, 34, 50, 195).
- [70] M. Waibel, T. F. Fässler, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5861–5866 (siehe S. 5).
- [71] F. Lips, M. Holyńska, R. Clérac, U. Linne, I. Schellenberg, R. Pöttgen, F. Weigend, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1181–1191 (siehe S. 5, 197).
- [72] F. Lips, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 986–990 (siehe S. 5, 197).
- [73] F. Lips, R. Clérac, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 991–995 (siehe S. 5, 197).
- [74] F. Lips, R. Clérac, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14168–14171 (siehe S. 5, 197).
- [75] B. Weinert, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13589–13595 (siehe S. 5).
- [76] S. Mitzinger, L. Broeckart, W. Massa, F. Weigend, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3866–3869 (siehe S. 5).
- [77] S. Santner, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, PMID: 25622069, 1188–1190 (siehe S. 5).
- [78] N. Korber, A. Fleischmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 383–385 (siehe S. 5, 140, 142).
- [79] K. Wiesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 508–512 (siehe S. 5).
- [80] L. Hackspill, *Helv. Chim. Acta* **1928**, *11*, 1003–1026 (siehe S. 11).
- [81] Agilent Technologies UK Ltd., Oxford, UK, CrysAlisPro Software Version 1.171.35.11, **2011** (siehe S. 16).
- [82] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.* **Apr.** **2009**, *42*, 339–341 (siehe S. 16).

## Literatur

- [83] G. Sheldrick, SHELX97 - Programs for the solution and refinement of crystal structures, Universität Göttingen, **1997** (siehe S. 16).
- [84] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **Jan. 2008**, *64*, 112–122 (siehe S. 16).
- [85] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 786–790 (siehe S. 16).
- [86] G. Oszlanyi, A. Suto, *Acta Crystallogr.* **2004**, *A60*, 134–141 (siehe S. 16).
- [87] STOE & Cie GmbH, Darmstadt, X-AREA Softwarepaket, Version 1.35, **2006** (siehe S. 16).
- [88] A. L. Spek, PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University (NL), **2005** (siehe S. 16).
- [89] [checkcif.iucr.org](http://checkcif.iucr.org), **Aug. 2014** (siehe S. 16).
- [90] K. Brandenburg, DIAMOND, Version 3.2k, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2014** (siehe S. 16).
- [91] STOE & Cie GmbH, Darmstadt, WinXPOW, Version 1.08, **2000** (siehe S. 16).
- [92] Bruker, TOPSPIN, Version 3.1, **2012** (siehe S. 17).
- [93] OMNIC 9; OMNIC for Dispersive Raman 9.2.98; OMNICMC 9.2.0 (siehe S. 18).
- [94] T. Benkert, K. Franke, D. Pozitron, R. Standish, SciDAVis 1.D005, **2014** (siehe S. 18).
- [95] TSQTune Version 1.1, Copyright Finnigan Corp. 1998, **1998** (siehe S. 18).
- [96] QualBrowser Version 1.2, Copyright Finnigan Corp. 1998–2000 (siehe S. 18).
- [97] IsotopeViewer Version 1.0, Copyright 2000, **2000** (siehe S. 18).
- [98] TURBOMOLE V6.3 2011, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007, **2010** (siehe S. 18, 182).
- [99] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305 (siehe S. 19).
- [100] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835 (siehe S. 19).
- [101] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124 (siehe S. 19).
- [102] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577 (siehe S. 19).

- [103] F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12753–12762 (siehe S. 19).
- [104] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577 (siehe S. 19).
- [105] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563 (siehe S. 19).
- [106] H. Stoll, B. Metz, M. Dolg, *J. Comp. Chem.* **2002**, *23*, 767–778 (siehe S. 19).
- [107] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, *5*, 799–805 (siehe S. 19).
- [108] A. Schäfer, A. Klamt, D. Sattel, J. C. W. Lohrenz, F. Eckert, *J. Phys. Chem. Chem Phys.* **2000**, *2*, 2187–2193 (siehe S. 19).
- [109] J. Jander, *Anorganische und allgemeine Chemie in flüssigem Ammoniak*, Bd. Band I, Friedr. Viewe & Sohn, **1966** (siehe S. 19).
- [110] S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 296 (siehe S. 19).
- [111] J. M. Foster, S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 300 (siehe S. 19).
- [112] O. Löwdin, J. C. Slater, *Quantum Theory of Atom, Molecule and the Solid State*, Academic Press, **1966** (siehe S. 19).
- [113] E. H. K. Boyd, L. Laaksonen, gOpenMol, version 3.00 (siehe S. 19).
- [114] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 409–412 (siehe S. 19).
- [115] T. F. Fässler, A. Savin, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, *31*, 110–120 (siehe S. 19).
- [116] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1892–1918 (siehe S. 19).
- [117] B. Silvi, A. Savin, *Nat.* **1994**, *371*, 683–686 (siehe S. 19).
- [118] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *Comp. Chem.* **1999**, *23*, 597–604 (siehe S. 19).
- [119] A. D. Becke., K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403 (siehe S. 19).
- [120] A. Savin, B. Silvi, F. Coionna, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1088–1096 (siehe S. 19).
- [121] M. Kohout, DGrid, version 4.6, Radebeul, **2011** (siehe S. 19).
- [122] S. Portmann, H. P. Lüthi, *Chimia* **2000**, *54*, 766–770 (siehe S. 19).
- [123] T. F. Kassner, C. A. Youngdahl, *Metall. Trans.* **1973**, *4*, 2663–2664 (siehe S. 31).

## Literatur

- [124] U. R. Kattner, W. J. Böttinger, *J. Electron Mater.* **1994**, *23*, 603–610 (siehe S. 31).
- [125] G. P. Vassilev, *J. Alloy Compd.* **2004**, *365*, 164–167 (siehe S. 31).
- [126] M. Asbrand, B. Eisenmann, H.-U. Schuster, *Z. Kristallogr.* **1992**, *198*, 283–284 (siehe S. 31, 32).
- [127] M. A. A. Eisenmann, *Z. Kristallogr.* **1993**, *205*, 323–324 (siehe S. 31, 32).
- [128] T. F. Fässler, C. Kronseder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 561–568 (siehe S. 31, 32).
- [129] W. L. Wilson, R. W. Rudolph, L. L. Lohr, R. C. Taylor, P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1535–1541 (siehe S. 32, 45).
- [130] R. W. Rudolph, W. L. Wilson, R. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2480 (siehe S. 32).
- [131] E. Zintl, G. Brauer, *Z. Elektrochem.* **1937**, *37*, 323–352 (siehe S. 34).
- [132] F. Emmerling, N. Längin, D. Petri, M. Kroeker, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 171–178 (siehe S. 34, 164).
- [133] H. G. V. Schnering, M. Baitinger, U. Bolle, W. Carrillo-Cabrera, J. Curda, Y. Grin, F. Heinemann, J. Llanos, K. Peters, A. Schmeding, M. Somer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1037–1039 (siehe S. 37).
- [134] U. Gupta, A. C. Reber, P. A. Clayborne, J. J. Melko, S. N. Khanna, A. W. Castleman, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10953–10958 (siehe S. 40, 45).
- [135] F. S. Kocak, D. O. Downing, P. Zavalij, Y.-F. Lam, A. N. Vedernikov, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9733–9740 (siehe S. 42, 45).
- [136] F. Fendt, Diss., Universität Regensburg, **unveröffentl.** (Siehe S. 44, 45).
- [137] M. Neumeier, F. Fendt, S. Gärtner, C. Koch, T. Gärtner, N. Korber, R. M. Gschwind, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4590–4590 (siehe S. 44).
- [138] U. Friedrich, Masterarbeit, Universität Regensburg, **2011** (siehe S. 44, 131, 132, 134).
- [139] mündliche Kommunikation mit S. Dehnen (siehe S. 45).
- [140] J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383–397 (siehe S. 45, 159).
- [141] L. G. Perla, A. G. Oliver, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, PMID: 25314100, 872–875 (siehe S. 52, 65, 159, 162, 171).

- [142] F. Kraus, Diss., Universität Regensburg, **2005** (siehe S. 61).
- [143] S. S. Batsanov, English, *Inorganic Materials* **2001**, *37*, 871–885 (siehe S. 80).
- [144] N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, **2007** (siehe S. 80, 90, 93, 192).
- [145] R. Hauptmann, R. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2220–2224 (siehe S. 89, 139, 140, 142, 145).
- [146] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, *17*, 373–376 (siehe S. 89, 140, 142).
- [147] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 837–844 (siehe S. 89, 140).
- [148] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 526–529 (siehe S. 89).
- [149] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3313–3317 (siehe S. 89, 140, 142).
- [150] F. U. Axe, D. S. Marynick, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1426–1431 (siehe S. 136).
- [151] R. J. Cave, E. R. Davidson, P. Sautet, E. Canadell, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8105–8111 (siehe S. 136).
- [152] M. Raupach, S. Dehnen, R. Tonner, *J. Comp. Chem.* **2014**, *35*, 1045–1057 (siehe S. 136).
- [153] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3339–3340 (siehe S. 139).
- [154] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 543–546 (siehe S. 139, 140, 145).
- [155] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3404–3418 (siehe S. 140).
- [156] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5715–5716 (siehe S. 140).
- [157] S. Gärtner, N. Korber, *Acta Cryst. E* **2011**, *67*, m613–m614 (siehe S. 140, 142).
- [158] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Z. Kristallogr. NCS* **2000**, *215*, 139–142 (siehe S. 140).
- [159] S. Joseph, C. Suchentrunk, F. Kraus, N. Korber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4641 (siehe S. 145).
- [160] R. C. Burns, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1985** (siehe S. 145).

## Literatur

- [161] C. Roehr, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 802–808 (siehe S. 157).
- [162] K. Brandl, Diss., Universität Regensburg, **2009** (siehe S. 157, 173, 192, 197).
- [163] S. Gärtner, Diss., Universität Regensburg, **2010** (siehe S. 157).
- [164] J. D. Corbett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 670–690 (siehe S. 159).
- [165] J. D. Corbett, D. G. Adolphson, D. J. Merryman, P. A. Edwards, F. J. Armatis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6267–6268 (siehe S. 159).
- [166] T. Hanauer, M. Grothe, M. Reil, N. Korber, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 950–961 (siehe S. 159).
- [167] A. W. Castleman, S. N. Khanna, A. Sen, A. C. Reber, M. Qian, K. M. Davis, S. J. Peppernick, A. Ugrinov, M. D. Merritt, *Nano Lett.* **2007**, *7*, PMID: 17691749, 2734–2741 (siehe S. 159).
- [168] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 770–774 (siehe S. 159).
- [169] D. G. Adolphson, J. D. Corbett, D. J. Merryman, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7234–7239 (siehe S. 159).
- [170] N. Korber, F. Richter, *Chem. Commun.* **1996**, 2023–2024 (siehe S. 159).
- [171] N. Korber, von Hans Georg Schnering, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 155–159 (siehe S. 159).
- [172] N. Korber, J. Daniels, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1107–1110 (siehe S. 159).
- [173] F. R. Dai, L. Xu, *Chin. J. Struct. Chem.* **2007**, *26*, 45–48 (siehe S. 159).
- [174] T. Hanauer, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1135–1140 (siehe S. 159).
- [175] C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6036–6040 (siehe S. 159).
- [176] U. Bolle, W. Tremel, *Chem. Commun.* **1992**, 91–93 (siehe S. 159).
- [177] T. Hanauer, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, PMID: 16903728, 6723–6727 (siehe S. 159).
- [178] V. Miluykov, A. Kataev, O. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1728–1732 (siehe S. 159).
- [179] G. Fritz, H. W. Schneider, W. Höhle, H.-G. von Schnering, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 561–566 (siehe S. 159).

- [180] R. C. Haushalter, B. W. Eichhorn, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Chem. Commun.* **1988**, 1027–1028 (siehe S. 159).
- [181] A. N. Kuznetsov, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2537–2541 (siehe S. 159).
- [182] L. Xu, S. Bobev, J. El-Bahraoui, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1838–1839 (siehe S. 159).
- [183] C. B. Benda, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 40–45 (siehe S. 159).
- [184] B. Weinert, A. R. Eulenstein, R. Ababei, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4704–4708 (siehe S. 159).
- [185] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Jana2006, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha (siehe S. 160).
- [186] E. Zintl, A. Harder, *Z. physik. Chem. Abt. B* **1932**, *16*, 206 (siehe S. 164).
- [187] G. Gnutzmann, F. W. Dorn, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *309*, 210–225 (siehe S. 164).
- [188] J. Wetzel, *Z. Kristallogr.* **1942**, *104*, 305 (siehe S. 166).
- [189] M. Kaas, U. Friedrich, N. Korber, *Acta Cryst.* **2014**, *E70*, m260 (siehe S. 166).
- [190] G. E. Bacon, N. A. Curry, S. A. Wilson, *Proc. R. Soc. Lond. A.* **1964**, *279*, 98 (siehe S. 166).
- [191] M. M. Thiery, J. M. Leger, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 4255 (siehe S. 166).
- [192] A. Budzianowski, A. Katrusiak, *Acta Cryst. B* **2006**, *62*, 94 (siehe S. 166).
- [193] A. Katrusiak, M. Podsiadlo, A. Budzianowski, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3461 (siehe S. 166).
- [194] R. M. H. Banda, J. Cusick, M. L. Scudder, D. C. Craig, I. G. Dance, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1995–1998 (siehe S. 173).
- [195] M. Bjorgvinsson, J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2231 (siehe S. 173).
- [196] H. Borrmann, J. Campbell, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, A. M. Pirani, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6656 (siehe S. 173).
- [197] J. C. Aschenbrenner, Diss., Universität Regensburg, **2003** (siehe S. 173, 192, 197).
- [198] M. Grothe, Diss., Universität Regensburg, **2001** (siehe S. 173, 175).





# Abbildungsverzeichnis

1.1	Darstellung verschiedener Umsetzungsprodukte . . . . .	3
5.1	Darstellung binärer Zinnbismutide im Festkörper . . . . .	32
5.2	$^{119}\text{Sn}$ -Untersuchungen an $\text{LiSnBi}$ . . . . .	33
5.3	Signale von $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ und $[\text{Sn}_3\text{Bi}]^{3-}$ mit Simulationen . . . . .	43
6.1	Ausschnitt aus der Struktur von $[\text{K}@2.2.2]\text{crypt}_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot \text{en}$ . . . . .	49
6.2	Darstellung des $[\text{Sn}_7\text{Bi}_2]^{2-}$ -Ions . . . . .	50
6.3	Darstellung des $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ -Anions . . . . .	52
6.4	Darstellung der Koordinationsumgebung von $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ . . . . .	54
6.5	Ausschnitt aus der Struktur von <b>1</b> . . . . .	54
6.6	Valenzmolekülorbitale von $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ . . . . .	58
6.7	LMOs von $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ . . . . .	59
6.8	Elektronenlokalisierungsfunktion von $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ . . . . .	60
6.9	Darstellung des $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$ -Ions . . . . .	64
6.10	Darstellung des Inhalts der Elementarzelle von <b>2</b> . . . . .	66
6.11	Valenzmolekülorbitale von $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$ . . . . .	70
6.12	LMOs von $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$ . . . . .	71
6.13	Elektronenlokalisierungsfunktion von $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$ . . . . .	72
6.14	Darstellung von $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ . . . . .	75
6.15	Umgebung des $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ -Anions . . . . .	76
6.16	Kanalgerüst in <b>3</b> . . . . .	77
6.17	Ausschnitt des Kanalinhaltes von <b>3</b> . . . . .	78
6.18	$[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ als Teilgerüst der Anionen $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ und $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$ . . . . .	81
6.19	Ableitung des $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ -Anions vom <i>closo</i> -Cluster . . . . .	82
6.20	Valenzmolekülorbitale von $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ . . . . .	84
6.21	LMOs von $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ . . . . .	84
6.22	Elektronenlokalisierungsfunktion von $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ . . . . .	85
6.23	Delokalisationsindizes für $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ . . . . .	86

6.24	Darstellung des $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Anions in <b>4</b> . . . . .	88
6.25	Koordinationsumgebung des $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Anions in <b>4</b> . . . . .	89
6.26	Ausschnitt aus der Struktur von <b>4</b> . . . . .	90
6.27	Darstellung des $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Anions in <b>5</b> . . . . .	93
6.28	Darstellung der Kronenethermoleküle in <b>5</b> . . . . .	94
6.29	Stapelstruktur in <b>5</b> . . . . .	94
6.30	Darstellung des $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Anions in <b>6</b> . . . . .	98
6.31	Asymmetrische Einheit von <b>6</b> . . . . .	99
6.32	Fehlordnung der $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Anionen in <b>7</b> . . . . .	101
6.33	Darstellung verschiedener $[\text{Cs}@[2.2.2]\text{crypt}]^+$ -Komplexe in <b>7</b> . . . . .	102
6.34	Ausschnitt aus <b>7</b> . . . . .	103
6.35	Valenzmolekülorbitale von $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ . . . . .	107
6.36	LMOs von $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ . . . . .	108
6.37	Elektronenlokalisierungsfunktion von $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ . . . . .	109
6.38	Ausschnitt aus <b>8</b> . . . . .	112
6.39	Inhalt der Elementarzelle von <b>8</b> . . . . .	113
6.40	Strukturelement aus <b>9</b> . . . . .	115
6.41	Inhalt der Elementarzelle von <b>9</b> . . . . .	116
6.42	Lage- und besetzungsfehlgeordnetes Anion in <b>10</b> . . . . .	118
6.43	Inhalt der Elementarzelle von <b>10</b> . . . . .	119
6.44	Strukturausschnitt von <b>11</b> . . . . .	121
6.45	Inhalt der Elementarzelle von <b>11</b> . . . . .	122
6.46	Lage- und Besetzungsfehlordnung von $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ in <b>12</b> . . . . .	124
6.47	Strukturelemente aus <b>13</b> . . . . .	126
6.48	Inhalt der Elementarzelle von <b>13</b> . . . . .	127
6.49	Darstellung des fehlgeordneten $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ -Anions in <b>14</b> . . . . .	129
6.50	Ausschnitt aus der Struktur von <b>14</b> . . . . .	130
6.51	Formeleinheit von <b>15</b> . . . . .	131
6.52	Asymmetrische Einheit von <b>16</b> . . . . .	132
6.53	Asymmetrische Einheit von <b>17</b> . . . . .	135
6.54	Inhalt der Elementarzelle von <b>17</b> . . . . .	135
6.55	Elektronenlokalisierungsfunktion von $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ . . . . .	137
7.1	Schematische Darstellung des $\text{Sn}_9^{4-}$ . . . . .	139
7.2	Koordination des $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Käfigs an $[\text{K}@\text{DB}[18]\text{Krone-6}]^+$ in <b>18</b> . . . . .	142
7.3	Inhalt der Elementarzelle von <b>18</b> . . . . .	143

7.4	Koordinationsumgebung der $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Anionen in <b>19</b> . . . . .	146
7.5	Fehlordnung des $[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]^+$ -Komplexes in <b>19</b> . . . . .	147
7.6	Ausschnitt aus der Struktur von <b>19</b> . . . . .	147
7.7	Umgebung des $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Anions durch $\text{Rb}^+$ -Kationen in <b>20</b> . . . . .	149
7.8	Koordinationsumgebungen der Hydroxid- und Rubidiumionen in <b>20</b> . . . . .	150
7.9	Schichtstruktur in <b>20</b> . . . . .	151
7.10	Netzwerkbildung durch Kation-Anion-Kontakte in <b>21</b> . . . . .	153
7.11	Umgebung der Hydroxidionen in <b>21</b> . . . . .	154
7.12	Inhalt der Elementarzelle von <b>21</b> . . . . .	154
7.13	Darstellung verschiedener Koordinationsumgebungen in <b>22</b> . . . . .	156
7.14	Zellinhalt von <b>22</b> . . . . .	156
8.1	Darstellung der Anionen $[\text{Bi}_7]^{3-}$ und $[\text{Bi}_{11}]^{3-}$ . . . . .	159
8.2	Darstellung des $[\text{Bi}_7]^{3-}$ -Käfigs in <b>23</b> . . . . .	161
8.3	Wechselwirkung der $[\text{Bi}_7]^{3-}$ -Komponenten in <b>23</b> . . . . .	163
8.4	Darstellung des Inhaltes der Elementarzelle von <b>23</b> . . . . .	163
8.5	Darstellung verschiedener Strukturelemente in <b>26</b> . . . . .	166
8.6	Wechselwirkung zweier $\text{BiPh}_2^-$ -Anionen in <b>26</b> . . . . .	167
8.7	Bänder in <b>26</b> . . . . .	167
8.8	Darstellung verschiedener Strukturelemente in <b>27</b> . . . . .	169
8.9	Darstellung der Elementarzelle von <b>27</b> . . . . .	170
9.1	Darstellung von $[\text{Pb}(\text{Se}_4)_2]^{2-}$ , $[\text{Pb}_2\text{T}_3]^{2-}$ , $[\text{PbSe}_4]^{4-}$ . . . . .	173
9.2	Strukturausschnitt aus <b>28</b> . . . . .	175
9.3	Valenzmolekülorbitale von $\text{K}^+[\text{PbSe}_3]^{4-}$ . . . . .	178
9.4	LMOs von $\text{K}^+[\text{PbSe}_3]^{4-}$ . . . . .	178
9.5	Elektronenlokalisierungsfunktion von $\text{K}^+[\text{PbSe}_3]^{4-}$ . . . . .	179
9.6	Valenzmolekülorbitale von $2\text{K}^+[\text{PbSe}_2]^{2-}$ . . . . .	184
9.7	LMOs von $2\text{K}^+[\text{PbSe}_2]^{2-}$ . . . . .	184
9.8	Elektronenlokalisierungsfunktion von $2\text{K}^+[\text{PbSe}_2]^{2-}$ . . . . .	185
9.9	Elektronenlokalisierungsfunktion von $2\text{K}^+[\text{PbSe}_3]^{4-}-[\text{PbSe}_2]^{2-}-[\text{PbSe}_3]^{4-}$ . . . . .	187
9.10	verschiedene Koordinationsumgebungen in <b>29</b> . . . . .	190
9.11	Ausschnitt aus der Struktur von <b>29</b> . . . . .	191



# Tabellenverzeichnis

1.1	Übersicht über röntgenographisch charakterisierte binäre Zintlionen . . . .	5
2.1	Reinheit und Bezugsquelle verwendeter Chemikalien . . . . .	13
3.1	Spezifikationen der Einkristalldiffraktometer . . . . .	16
3.2	Spezifikationen des Pulverdiffraktometers Stadi P . . . . .	17
4.1	Übersicht über die Einwaagen für erhaltene Sn-Bi-Verbindungen . . . . .	23
4.2	Übersicht über die Einwaagen für erhaltene Stannid-Verbindungen . . . . .	26
4.3	Übersicht über die Einwaagen für erhaltene Bismutid-Verbindungen . . . . .	27
4.4	Übersicht über die Einwaagen für erhaltene Selenidoplumbat-Verbindungen . . . . .	28
5.1	Übersicht über die durch ESI-MS detektierbaren Ionen . . . . .	40
5.2	Übersicht über die detektierten $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signale . . . . .	46
6.1	<b>1</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	51
6.2	Bindungslängen in $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ . . . . .	53
6.3	Vergleich der Bindungslängen in $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ . . . . .	55
6.4	Populationsanalysen für $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ . . . . .	57
6.5	<b>2</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	63
6.6	Bindungslängen in $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$ . . . . .	65
6.7	Vergleich der Bindungslängen in $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$ . . . . .	67
6.8	Populationsanalysen für $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$ . . . . .	69
6.9	<b>3</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	74
6.10	Vergleich der Bindungslängen in $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ . . . . .	79
6.11	Populationsanalysen für $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ . . . . .	83
6.12	<b>4</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	87
6.13	Bindungslängen des $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Anions in <b>4</b> . . . . .	88
6.14	<b>5</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	91
6.15	Bindungslängen des $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Anions in <b>5</b> . . . . .	92

6.16	<b>6</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	96
6.17	Bindungslängen des $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Anions in <b>6</b> . . . . .	97
6.18	<b>7</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	100
6.19	Bindungslängen der $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ -Anionen in <b>7</b> . . . . .	102
6.20	Vergleich der Bindungslängen in $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ . . . . .	104
6.21	Populationsanalysen für $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ . . . . .	106
6.22	<b>8</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	111
6.23	<b>9</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	114
6.24	<b>10</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	117
6.25	<b>11</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	120
6.26	<b>12</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	123
6.27	<b>13</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	125
6.28	<b>14</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	128
6.29	<b>17</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	133
6.30	Bindungslängen des $[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ -Anions in <b>17</b> . . . . .	134
7.1	<b>18</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	141
7.2	<b>19</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	144
7.3	<b>20</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	148
7.4	<b>21</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	152
7.5	<b>22</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	155
8.1	<b>23</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	160
8.2	<b>26</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	165
8.3	<b>27</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	168
9.1	Vergleich der Abstände in $\text{K}^+[\text{PbSe}_3]^{4-}$ . . . . .	176
9.2	Populationsanalysen für $\text{K}^+[\text{PbSe}_3]^{4-}$ . . . . .	177
9.3	Vergleich der Abstände in $2\text{K}^+[\text{PbSe}_2]^{2-}$ . . . . .	181
9.4	Populationsanalysen für $2\text{K}^+[\text{PbSe}_2]^{2-}$ . . . . .	182
9.5	<b>29</b> – Daten der Einkristallstrukturanalyse . . . . .	189

# Verzeichnis der Verbindungen

1	$[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]_4[\text{Sn}_4\text{Bi}_4] \cdot 12 \text{ NH}_3$
2	$[\text{Rb}@[2.2.2]\text{crypt}]_3[\text{Sn}_3\text{Bi}_5] \cdot 14.87 \text{ NH}_3$
3	$\text{Rb}_6[\text{Sn}_3\text{Bi}_3][\text{Sn}_4]_{1/4} \cdot 6.75 \text{ NH}_3$
4	$[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]_3[\text{Sn}_5\text{Bi}_3] \cdot 7 \text{ NH}_3$
5	$[\text{K}@[18]\text{Krone-6}]_{1.5}[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}][\text{Cs}@([18]\text{Krone-6})_2]_{0.5}[\text{Sn}_5\text{Bi}_3] \cdot 3.98 \text{ NH}_3$
6	$[\text{Na}@DB[18]\text{Krone-6}]_2[\text{Na}(\text{NH}_3)_6][\text{Sn}_5\text{Bi}_3] \cdot 14 \text{ NH}_3$
7	$[\text{Cs}@[2.2.2]\text{crypt}]_6[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]_2 \cdot 9.53 \text{ NH}_3$
8	$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2]$
9	$[\text{Na}@DB[18]\text{Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 16 \text{ NH}_3$
10	$[\text{Na}@[2.2.2]\text{crypt}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot \text{NH}_3$
11	$[\text{K}@[18]\text{Krone-6}]_5[\text{Sn}_2\text{Bi}_2][\text{Sn}_3\text{Bi}] \cdot 14 \text{ NH}_3$
12	$[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot \text{NH}_3$
13	$[\text{K}@DB[18]\text{Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot DB[18]\text{Krone-6} \cdot 7 \text{ NH}_3$
14	$[\text{K}@DB[18]\text{Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 3.5 \text{ NH}_3$
15	$[\text{K}@DB[18]\text{Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 7 \text{ NH}_3$
16	$[\text{K}@[18]\text{Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 2 \text{ NH}_3$
17	$[\text{Rb}@[18]\text{Krone-6}]_2[\text{Sn}_2\text{Bi}_2] \cdot 7 \text{ NH}_3$
18	$[\text{K}@DB[18]\text{Krone-6}]_4[\text{Sn}_9] \cdot 9 \text{ NH}_3$
19	$[\text{Cs}@[18]\text{Krone-6}]_7\text{Cs}[\text{Sn}_9]_2 \cdot 11 \text{ NH}_3$
20	$[\text{Rb}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{Rb}_6[\text{Sn}_9](\text{OH})_3 \cdot 5 \text{ NH}_3$
21	$\text{Rb}_{15}[\text{Sn}_9]_3(\text{OH})_3 \cdot 42 \text{ NH}_3$
22	$\text{Cs}_5\text{Sn}_9(\text{OH}) \cdot 4 \text{ NH}_3$
23	$[\text{Na}@DB[18]\text{Krone-6}]_2\text{Na}[\text{Bi}_7] \cdot 11.9 \text{ NH}_3$
24	$\text{KBi}_2$

25	$\text{RbBi}_2$
26	$[\text{Na}@[18]\text{Krone-6}]\text{BiPh}_2 \cdot 2\text{NH}_3$
27	$[\text{K}@[18]\text{Krone-6}]\text{Bi}_2(\text{oph})_2\text{Ph} \cdot \text{NH}_3$
28	$\text{K}_{10}[\text{PbSe}_3]_2[\text{PbSe}_2] \cdot 16\text{NH}_3$
29	$\text{K}_2\text{Se} \cdot \text{NH}_3$



## Spektrenverzeichnis

1	gemessenes Ramanspektrum von CsSnBi . . . . .	37
1	$^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von KSnBi . . . . .	42
1	Berechnetes IR-Spektrum von $[\text{Sn}_4\text{Bi}_4]^{4-}$ . . . . .	56
2	Berechnetes IR-Spektrum von $[\text{Sn}_3\text{Bi}_5]^{3-}$ . . . . .	68
3	Berechnetes IR-Spektrum von $[\text{Sn}_3\text{Bi}_3]^{5-}$ . . . . .	80
4	Berechnetes IR-Spektrum von $[\text{Sn}_5\text{Bi}_3]^{3-}$ . . . . .	105

## Verzeichnis der Schemata

1	Kombinierte Schutzgas- und Vakuumanlage . . . . .	9
2	Apparatur zur Kondensation von Ammoniak . . . . .	10
3	Schweißapparatur für Tantalampullen . . . . .	12
4	Apparatur zur Präparation von Einkristallen . . . . .	15
5	Übersicht über pulverdiffraktometrisch charakterisierbaren Produkte . . .	35

## Verzeichnis der Temperaturprogramme

1	Niedertemperatursynthese . . . . .	21
2	Hochtemperatursynthese . . . . .	21



# Anhang A

## Inhaltsübersicht des beigefügten Mediums

- **ESA**

- ↳ Nummer der Verbindung

↳ <i>x.cif</i>	crystallographic information file
↳ <i>x.cif_od</i>	crystallographic information file der Messparameter
↳ <i>x.hkl</i>	Reflexdatei nach Prozessierung mit XPREP
↳ <i>x.tables.html</i>	Übersicht über Daten der Einkristallstrukturanalyse, Atomkoordinaten und Auslenkungsfaktoren

- **ESI-MS**

- ↳ Name der Festkörperphase

↳ <i>x.RAW</i>	Originaldatei
↳ <i>x.ppt</i>	Ausschnitte der Spektren

- **NMR**

- ↳ Name der Messung

- ↳ *Nummer der Teilmessung*

↳ <i>files</i>	Datenpaket
----------------	------------

- **Pulver**

- ↳ Name der Festkörperphase

↳ <i>x.raw</i>	Originaldatei
----------------	---------------

- QchemR

↳ Name der Verbindung

↳ 1.xyz      Koordinaten aus Kristallstrukturanalyse  
(unoptimiert)

↳ control_x	Input-Datei(en) für Turbomole
-------------	-------------------------------

- Raman

↳ Name der Festkörperphase

↳ *x.CSV*                      tabellarische Auflistung der Messpunkte

$\hookrightarrow x.\text{SPA}$	Originaldatei
--------------------------------	---------------